K
6 7

TRAITÉ DE CHIMIE

PAR J. J. BERZELIUS.

TRADUIT

PAR Me. ESSLINGER,

SUR DES MANUSCRITS INÉDITS DE L'AUTEUR,

ET SUR LA DERNIÈRE ÉDITION ALLEMANDE.

Ire PARTIE. — *CHIMIE MINÉRALE.*

Tome Quatrième.

PARIS.

FIRMIN DIDOT FRÈRES, LIBRAIRES-ÉDITEURS,

RUE JACOB, N° 24.

J.-B. BAILLIÈRE, LIBRAIRE,

RUE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 13 BIS.

M. DCCCXXXI.

RB73667

UNIVERSITY OF
TORONTO LIBRARY

The
Jason A. Hannah
Collection
in the History
of Medical
and Related
Sciences

LIBRAIRIE MÉDICALE DE J. B. BAILLIÈRE,
RUE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 13 *bis*, A PARIS.

DICTIONNAIRE
RAISONNÉ
DES
TERMES DE BOTANIQUE
ET
DES FAMILLES NATURELLES,

CONTENANT
L'ÉTYMOLOGIE ET LA DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE TOUS LES ORGANES,
LEUR SYNONYMIE ET LA DÉFINITION DES ADJECTIFS QUI SERVENT A LES DÉCRIRE;
SUIVI
D'UN VOCABULAIRE DES TERMES GRECS ET LATINS
LES PLUS GÉNÉRALEMENT EMPLOYÉS DANS LA GLOSSOLOGIE BOTANIQUE.

PAR **H. LECOQ**,
Professeur d'Histoire naturelle, Directeur du Jardin de Botanique de Clermont-Ferrand, Membre de plusieurs Sociétés savantes, etc.;

ET **J. JUILLET**,
Docteur en médecine de la Faculté de Paris.

Prospectus.

Toutes les personnes qui se livrent à l'étude de la botanique, sentent journellement le besoin d'un ouvrage dans lequel elles puissent trouver une définition exacte de tous les termes usités dans cette science. La physiologie végétale et la cryptogamie ayant été, sur-tout dans ces derniers temps, l'objet de longs tra-

vaux ou de mémoires très intéressants, on a été obligé, pour s'entendre, de créer des noms d'organes et de se servir de nouveaux adjectifs pour faire connaître leurs caractères et leurs fonctions. Il en est résulté que le langage des botanistes est devenu en quelque sorte une langue particulière dont on connaît une partie des mots, mais dont le sens d'un grand nombre est resté ignoré pour beaucoup de personnes ; cependant on n'avait pas songé jusqu'à présent à les rassembler sous forme de dictionnaire, travail qu'ont entrepris MM. Lecoq et Juillet. D'autres dictionnaires, il est vrai, avaient déjà été publiés sur le même sujet ; mais le temps qui s'est écoulé depuis leur publication les a rendus tout-à-fait incomplets outre qu'ils n'embrassaient pas autant d'objets que celui-ci. Le livre que nous annonçons aura au moins le mérite d'être utile ; car on peut le considérer comme un répertoire fait avec soin, de tous les termes de botanique.

Les auteurs ont donné aux principaux articles une extension suffisante pour qu'ils puissent présenter une idée précise des organes des plantes et de leurs fonctions, en sorte que l'ouvrage peut, pour ainsi dire, suppléer à un livre élémentaire. Il est, d'ailleurs, précédé d'un ordre de lecture, qui permet de s'en servir comme d'un traité par ordre de matière.

Les étymologies grecques ont été ajoutées à chacun des mots qui tirent leur origine de cette langue. La synonymie des organes a été exposée avec soin, ainsi que les définitions, souvent différentes que divers auteurs en ont données.

Les termes de cryptogamie, qui manquaient dans la plupart des dictionnaires, ont pris place dans celui-ci, et n'en sont pas la partie la moins intéressante.

Ce Dictionnaire est terminé par un vocabulaire latin de tous les termes employés en botanique, et par une table des racines grecques usitées dans cette science ; en sorte que l'on peut, en cherchant dans l'une et l'autre de ces tables les radicaux et les désinences, trouver l'étymologie (et souvent par suite, la définition) de tous les termes usités, et même de ceux qui pourront être créés par la suite.

Enfin, pour donner plus d'utilité à leur travail, les auteurs ont placé par ordre alphabétique la description de toutes les familles naturelles, et même de leurs subdivisions en tribus. Un article assez étendu, sous le titre de *Classification*, donne la liste de ces familles rangées d'après la méthode naturelle, afin qu'on puisse, si l'on veut, étudier leur série toute entière, qui est interrompue par l'ordre alphabétique.

Nous ne craignons pas d'assurer que cet ouvrage évitera aux botanistes une grande perte de temps, que la disposition des matières, et sur-tout la grande masse de faits qu'il renferme, en feront un livre nécessaire à toutes les personnes qui cultivent la science dont ils est l'objet, et qui connaissent le prix du temps.

Cet Ouvrage forme un fort volume in-8° de 720 pages, caractère *petit-romain*, grande justification.

Prix : 9 fr., et franc de port, par la poste, 11 fr.

A PARIS,

CHEZ J. B. BAILLIÈRE, LIBRAIRE

DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE,

RUE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 13 bis,

A LONDRES, MÊME MAISON, 219 REGENT-STREET;

AUX DÉPÔTS DE LIBRAIRIE MÉDICALE FRANÇAISE :

A BRUXELLES, CHEZ TIRCHER,

A LIÉGE, CHEZ DESOER. — A GAND, CHEZ H. DUJARDIN.

Bayonne, chez Bonzom, Gosse.
Bordeaux, Lawalle, Teychency.
Brest, Lefournier, et Despériers.
Clermont-Ferrand, Thibaud-Landriot.
Lyon, Babeuf, Laurent, Maire.
Leipsig, Michelsen, L. Voss.
Milan, Dumolard et fils.
Marseille, Chaix, Mossy.
Montpellier, Sevalle.
Moscou, Gautier.
Nancy, Senef.
Nantes, Buroleau.
Perpignan, Lasserre
Rouen, Edet, Frère, Legrand.
Strasbourg, Fevrier, Levrault.
Toulon, Bellue, Laurent.
Toulouse, Senac.
Turin, J. Bocca, Pic.
Valenciennes, Lemaitre.

IMPRIMERIE D'HIPPOLYTE TILLIARD, RUE DE LA HARPE, N° 88.

PRÉCIS ÉLÉMENTAIRE DE BOTANIQUE, contenant l'histoire complète de toutes les parties des plantes, et l'exposé des règles à suivre pour décrire et classer les végétaux, par H. Lecoq, professeur d'histoire naturelle, conservateur du cabinet de minéralogie et directeur du jardin de botanique de Clermont-Ferrant, membre de plusieurs sociétés savantes. Paris, 1831, 1 volume in-8°. 5 fr.

DICTIONNAIRE DES TERMES DE MÉDECINE, CHIRURGIE, ART VÉTÉRINAIRE, PHARMACIE, HISTOIRE NATURELLE, PHYSIQUE, CHIMIE, etc., par MM. Bégin, Boisseau, Jourdan, Montgarny, Richard, Sanson, docteurs en médecine de la faculté de Paris, et Dupuy, professeur à l'école vétérinaire de Toulouse; augmenté d'un supplément dans lequel sont compris tous les nouveaux termes introduits dans le langage des sciences médicales et accessoires jusqu'à nos jours. Paris, 1830, 1 vol. in-8° de 650 pages, à deux colonnes. 8 fr.

— Le supplément comprenant tous les nouveaux termes introduits dans les sciences médicales. Paris, 1830, in-8°. 75 c.

ICONOGRAPHIE DU RÈGNE ANIMAL, de M. le baron Cuvier, ou représentation, d'après nature, de l'une des espèces les plus remarquables, et souvent non encore figurées, de chaque genre d'animaux. *Ouvrage pouvant servir d'atlas à tous les traités de zoologie*, par M. F.-E. Guérin, membre de diverses sociétés savantes, l'un des auteurs de la Zoologie du Voyage autour du Monde, de M. le capitaine Duperrey, etc. Paris, 1830. *Les livraisons 1 à 13 sont en vente.* Prix de chaque livraison, composée chacune de dix planches gravées avec le plus grand soin, et qui paraissent de mois en mois.

In-8° fig. noires,	6 fr.	In-4° fig. noires,	10 fr.
Id. fig. col.,	15	*Id.* fig. col.,	20 fr.

HISTOIRE NATURELLE ET MÉDICALE DES SANGSUES, contenant la description anatomique des organes de la sangsue officinale, avec des considérations physiologiques sur ces organes; des notions très étendues sur la conservation domestique de ce ver, sa reproduction, ses maladies, son application, etc.; par J.-L. Derheims, pharmacien, etc. Paris, 1825, in-8°, six planches. 3 fr. 50 c.

HISTOIRE MÉDICALE DES SUCCÉDANÉES de l'Ipécacuanha, du Séné, du Jalap, de l'Opium, etc.; ou recherches et observations sur quelques points de matière médicale indigène; par J.-L.-A. Loiseleur Deslongchamps, D. M. P. Paris, 1830, in-8°. 3 fr.

FLORA GALLICA, seu enumeratio plantarum in Gallià spontè nascentium, secundùm Linnæanum systema digestarum, addita familiarum naturalium synopsi; auctore J.-L.-A. Loiseleur Deslongchamps. Editio secunda, aucta et emendata, cum tabulis 31. Paris, 1828, 2 vol. in-8°. 16 fr.

ÉTAT GÉNÉRAL DES VÉGÉTAUX ORIGINAIRES, ou moyen pour juger, même de son cabinet, de la salubrité de l'atmosphère, de la fertilité du sol, et de la propriété des habitants dans toutes les localités de l'Univers, par M. le docteur Jean Lavy, membre de la Faculté de médecine de Turin. Paris, 1830, 1 vol. in-8° à deux colonnes. 7 fr. 50 c.

GUIDE DE L'AMATEUR DE CHAMPIGNONS, ou Précis de l'histoire des Champignons alimentaires, vénéneux et employés dans les arts, avec onze planches coloriées, par F.-S. Cordier, docteur en médecine de la Faculté de Paris, etc. Paris, 1826, in-18. 5 fr.

FLORE DE MAINE-ET-LOIRE, par M. Guépin, D. M., professeur à l'École de médecine d'Angers, etc. Paris. 1830, in-12. 5 fr.

DU DÉGRÉ DE COMPÉTENCE DES MÉDECINS DANS LES QUESTIONS JUDICIAIRES RELATIVES AUX ALIÉNATIONS MENTALES, et des théories physiologiques sur la monomanie, suivi de Nouvelles Réflexions sur le suicide, la liberté morale, etc, par Élias Régnault, avocat à la Cour royale de Paris. 1830. in-8°. 6 fr.

TRAITÉ
DE CHIMIE.

BRUXELLES,

AU DÉPOT DE LA LIBRAIRIE
MÉDICALE FRANÇAISE;

ET A LA LIBRAIRIE PARISIENNE.

LONDRES,

CHEZ J.-B. BAILLIÈRE, 219, REGENT-STREET.

IMPRIMERIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES,
RUE JACOB, N^e 24.

TRAITÉ
DE CHIMIE

PAR J. J. BERZELIUS.

TRADUIT

PAR Me. ESSLINGER,

SUR DES MANUSCRITS INÉDITS DE L'AUTEUR,

ET SUR LA DERNIÈRE ÉDITION ALLEMANDE.

Ire PARTIE. — *CHIMIE MINERALE.*

Tome Quatrième.

PARIS.

FIRMIN DIDOT FRÈRES, LIBRAIRES-ÉDITEURS,

RUE JACOB, N° 24.

J.-B. BAILLIÈRE, LIBRAIRE,

RUE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 13 BIS.

M. DCCCXXXI.

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
University of Ottawa

K1

http://www.archive.org/details/traitdechimiep04berz

TRAITÉ

DE CHIMIE.

IV. *Sels d'ammonium.*

Les sels d'ammonium sont faciles à distinguer des autres sels : quand on les mêle avec l'hydrate d'un alcali fixe ou avec une des terres alcalines, ils dégagent de l'ammoniaque, qu'on reconnaît par son odeur, ou si la quantité en est trop petite, par la fumée qui se forme autour d'une baguette que l'on tient au-dessus du mélange, après l'avoir trempée dans de l'acide acétique, hydrochlorique ou nitrique. Tous les sels d'ammonium neutres contiennent de l'eau combinée, dont une certaine quantité paraît être nécessaire à leur production; ceux qui sont anhydres renferment toujours un excès de base. La saveur des sels d'ammonium est saline et mordicante; plusieurs d'entre eux se volatilisent sans subir de décomposition ; il en est d'autres qui abandonnent l'ammoniaque, à une température élevée, tandis que l'acide reste ; mais la plupart d'entre eux sont décomposés de telle manière, que l'hydrogène de l'ammoniaque fait passer l'acide à un moindre degré d'oxidation, ou le réduit totalement, d'où résulte un dégagement d'eau et de gaz nitrogène. Beaucoup de sels d'ammonium perdent de l'ammoniaque quand on évapore leurs dissolutions, qui deviennent alors acides. Si l'on évapore ces dissolutions pour les faire cristalliser, il faut quand l'évaporation est terminée, y ajouter de l'ammoniaque pour neutraliser l'excès d'acide.

Il existe une classe de sels qui a été confondue avec

les sels d'ammonium, et que l'on peut appeler *sels d'ammoniaque* ou (pour éviter de les confondre avec les sels ammoniques dans la nomenclature ordinaire) *sels ammoniacaux*, parce que l'ammoniaque n'y est pas combinée avec la portion d'hydrogène qui la convertit en ammonium. Ces sels prennent naissance quand des corps électronégatifs, qui ne contiennent ni eau ni hydrogène, absorbent du gaz ammoniaque sec. J'ai déja dit, dans le premier volume, à l'article de l'ammonium, comment l'eau des oxacides et l'hydrogène des hydracides servait à transformer l'ammoniaque en ammonium. Les sels ammoniacaux, c'est-à-dire ceux qui renferment de l'ammoniaque et non de l'ammonium, consistent principalement en sels haloïdes. Parmi les sels ammoniacaux à oxacides, nous ne connaissons de sels simples que le sulfite et le carbonate; parmi les sulfosels, le sulfocarbonate et le sulfarsenite. Ces sels sont presque tous volatils, pulvérulents, et ne présentent aucune trace de cristallisation. L'eau les décompose à l'instant même, et les convertit en sels d'ammonium.

A. *Sels haloïdes d'ammonium.*

Chlorure ammonique (sel ammoniac, muriate d'ammoniaque). Autrefois on ne préparait ce sel qu'en Égypte, où on le tirait, par sublimation, de la suie provenant de la combustion de la fiente des chameaux. Aujourd'hui, on le fabrique dans différentes villes de l'Europe. A cet effet, on distille des os dans de grandes cornues de fonte; le nitrogène et l'hydrogène des cartilages donnent naissance à de l'ammoniaque, qui passe à l'état de carbonate dans le récipient, et qui est mêlée avec de l'huile empyreumatique, de l'acide acétique, de l'acide carbonique, du carbure d'hydrogène et du sulfide hydrique. Le carbonate impur, ainsi obtenu, est dissous dans l'eau, puis mêlé avec une dissolution de sulfate de fer, ou quelquefois d'alun : l'ammoniaque se combine

avec l'acide sulfurique, tandis que l'oxide ferrique ou l'alumine se précipitent. On filtre la liqueur et on l'évapore jusqu'au point de cristallisation, puis on mêle le sulfate ammonique cristallisé avec du sel marin, et on chauffe le mélange dans des vases en grès, en poussant le feu avec rapidité; il se sublime alors du sel ammoniac à la partie supérieure des vases, et il reste du sulfate sodique au fond. En France, pour extraire du sel ammoniac de la dissolution brune de carbonate ammonique qu'on obtient par la distillation des os, et qui est salie par de l'huile empyreumatique, on la fait filtrer à travers des couches de gypse (sulfate calcique) réduit en poudre fine, d'où résulte du carbonate calcique et du sulfate ammonique dissous. Par ce procédé le sulfate ammonique revient beaucoup moins cher que quand on emploie du vitriol de fer; mais, l'oxide ferreux entraîne avec lui de l'huile empyreumatique, tandis que le carbonate calcique qui s'est formé n'en précipite point, et cette huile, devenue libre pendant l'évaporation, nage à la surface de la liqueur et finit par la couvrir entièrement, de sorte qu'elle entrave l'évaporation, raison pour laquelle il faut constamment l'écumer avec soin. Quelquefois on dissout le sulfate ammonique avec du sel marin dans de l'eau, et on évapore la liqueur jusqu'au point de cristallisation; le sel ammoniac cristallise le premier, le sulfate sodique ensuite. Le sel ammoniac sublimé se présente sous forme de gâteaux demi-transparents, très-tenaces; dans cet état il est plus pur que sous toute autre forme. Quant au sel ammoniac cristallisé, on le met égoutter dans des formes coniques, on le tasse et on le sèche. Il contient du sulfate sodique et de l'eau.

La saveur du sel ammoniac est âcre et piquante. Il cristallise ordinairement en plumes, moins souvent en cubes ou en octaëdres. Sa pesanteur spécifique est de 1,45. Le sel ammoniac sublimé étant très-tenace, il est difficile de le réduire en poudre. Il se dissout dans 2,72 par-

ties d'eau froide, et dans parties égales d'eau bouillante. Il ne s'altère pas à l'air et se sublime sans décomposition. Il est soluble dans l'alcool. Décomposé par des oxibases, il donne 16,78 pour 100 d'eau. Le potassium, le zinc et le fer en dégagent du gaz ammoniaque et du gaz hydrogène. Il est formé de volumes égaux de gaz ammoniaque et de gaz acide hydrochlorique.

Bromure ammonique. On le prépare en dissolvant du brome dans de l'ammoniaque liquide. La liqueur s'échauffe, il se dégage du gaz nitrogène avec effervescence, et quand l'ammoniaque est saturée, la dissolution se trouve colorée en jaune par un peu de brome dissous. En évaporant la liqueur, on obtient des prismes quadrilatères, qui se croisent quelquefois en angles droits. Ce sel peut être sublimé. A l'air, il devient peu à peu jaunâtre, et rougit alors le papier de tournesol.

Iodure d'ammonium. 1° *Iodure ammonique.* Le meilleur moyen pour obtenir ce sel consiste à saturer l'acide hydriodique liquide par de l'ammoniaque caustique, et de faire évaporer la dissolution. Ce sel cristallise difficilement en cubes, et la masse saline sèche s'humecte à l'air. Il se sublime sans altération dans une atmosphère exempte de gaz oxigène; mais quand on opère au contact de l'air, il se décompose en partie, de l'ammoniaque se dégage, et le sublimé est coloré en jaune par du biiodure. A l'air libre, et à la température ordinaire, l'excès d'iode se volatilise, et le sel devient blanc.

2° *Biiodure ammonique.* Il prend naissance, quand on sature d'iode une dissolution concentrée du sel précédent. La liqueur devient d'un brun foncé et opaque. Quand on expose à l'air de l'iodure ammonique en dissolution aqueuse, il se transforme en biiodure, et la liqueur se charge d'ammoniaque libre. On ignore si l'ammonium s'unit à l'iode en plus de deux proportions.

Fluorure ammonique (fluate d'ammoniaque). 1° *Fluorure neutre.* Le meilleur moyen pour le pré-

parer consiste à mêler une partie de sel ammoniac en poudre fine avec deux parties un quart de fluorure sodique également en poudre très-fine, et à chauffer le mélange dans un vase de platine. Je me sers, à cet effet, d'un creuset de platine muni d'un couvercle concave, dont la cavité est remplie d'eau; celle-ci doit être remplacée à mesure qu'elle s'évapore dans le courant de l'opération. En chauffant doucement le fond du creuset, le fluorure ammonique se sublime au couvercle, dont la température ne peut excéder 100 degrés. Il est très-facile d'obtenir ce sel exempt de sel ammoniac, et sublimé en petits cristaux prismatiques. Quand le sel qu'on sublime est humide, il se dégage de l'ammoniaque au commencement de l'expérience, et le produit est mêlé avec un sel acide. Le fluorure ammonique se conserve bien à l'air, et se dissout facilement dans l'eau; il est aussi légèrement soluble dans l'alcool, mais la majeure partie du sel contenu dans la dissolution forme, avec l'eau de l'esprit de vin, un liquide pesant qui tombe au fond du vase. A une température élevée, il entre en fusion avant de se sublimer. Ce sel attaque le verre avec une telle violence, qu'il le corrode même sous forme sèche, par le simple contact. Sa dissolution aqueuse fournit un excellent moyen pour graver sur le verre : on la porte avec un pinceau sur le mastic qui couvre le verre, et sur lequel on a dessiné, et quand elle s'est desséchée, on peut enlever le sel avec de l'eau; la dissolution, ainsi obtenue, peut servir une autre fois. D'après ce qui précède le fluorure ammonique ne peut être conservé dans des vases de verre.

2° Quand on introduit du fluorure ammonique sec dans du gaz ammoniaque, ce sel absorbe promptement une portion du gaz, et il se forme un *fluorure basique*, qui dégage du gaz ammoniaque et redevient neutre, quand on le sublime.

3° *Fluorure ammonique acide* (fluate acide d'ammoniaque). On obtient ce sel quand on fait évaporer une

dissolution de fluorure neutre, soit à l'aide de la chaleur, soit spontanément. Par l'évaporation à une température de 36° à 40°, on obtient, quand la liqueur commence à acquérir plus de consistance, une masse cristalline, grenue, qui peut être séchée sur du papier joseph, et qui se maintient à cette température à l'air sec; mais à la température ordinaire, elle tombe si promptement en déliquescence, que la masse en éprouve un mouvement particulier.

Fluorure borico-ammonique (fluoborate d'ammoniaque). On ne peut pas obtenir ce sel, en faisant sublimer un mélange de sel ammoniac et de fluorure borico-potassique. Le meilleur moyen pour le préparer, consiste à ajouter de l'acide borique au fluorure ammonique; il se dégage de suite de l'ammoniaque, et si l'on a employé la proportion convenable d'acide borique, le sel cristallise par l'évaporation de la liqueur. Il est remarquable que, dans ce cas, l'acide borique chasse l'ammoniaque, et joue le rôle d'une base plus forte. Le fluorure borico-ammonique cristallise en prismes à six pans, terminés par des sommets dièdres. Il a la même saveur que le sel ammoniac, rougit le papier de tournesol, se dissout facilement dans l'eau, et assez bien dans l'alcool. Si l'on sature la dissolution par un excès d'ammoniaque et qu'on l'évapore, ce sel cristallise sans avoir subi d'altération. Le sel sec peut être sublimé sans éprouver d'altération ni laisser de résidu. On le purifie, par voie de sublimation, de l'excès d'acide borique qu'il peut contenir et qui reste. Le sublimé ne présente aucune trace de cristallisation, et aux endroits qui étaient les plus près du feu, il est demi-fondu et translucide. Il n'attaque pas le verre.

Fluorure silicico-ammonique (fluosilicate d'ammoniaque). Il est difficile de le préparer par la voie humide; car l'ammoniaque mêlée avec de l'acide hydrofluosilicique, en précipite une portion d'acide silicique, qui se redissout toutefois pendant l'évaporation. Il est

préférable d'employer la voie sèche, pour obtenir ce sel, et de faire sublimer un mélange intime de fluorure silico-potassique ou sodique avec du sel ammoniac en poudre fine, opération qui s'exécute très-bien dans des vaisseaux de verre. Le sel sublimé forme une masse cohérente non cristalline. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise, par l'évaporation spontanée, en gros cristaux transparents, qui affectent la forme de rhomboïdes ou de prismes à six pans. Soumis à l'action de la chaleur, ce sel se fendille et se sublime ensuite sans entrer d'abord en fusion. L'ammoniaque ne précipite pas tout l'acide silicique de ce sel, il en reste beaucoup en dissolution dans la liqueur.

Fluorure titanico-ammonique (fluate de titane et d'ammoniaque). On le prépare en mêlant de l'acide hydrofluotitanique avec de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité commence à devenir stable, après quoi on évapore la liqueur. Le sel cristallise en paillettes brillantes tout-à-fait semblables à celles que forme le sel potassique. Si on chauffe ce sel dans un vase de platine, il donne, à une température qui ne s'élève pas jusqu'au rouge, un sublimé de fluorure ammonique, et il reste dans la cornue du *fluorure titanico-ammonique acide*, qui conserve la forme du sel qu'on a chauffé, et se compose de fluorure ammonique combiné probablement avec une quantité double de fluorure titanique. Au rouge naissant, il entre d'abord en fusion, et se sublime ensuite en flocons nullement cristallins. Il se dissout dans l'eau. Sa saveur est acide et astringente, et on peut verser beaucoup d'alcali dans sa dissolution, avant qu'elle soit précipitée.

Fluorure tantalico-ammonique (fluate de tantale et d'ammoniaque). On l'obtient en versant de l'ammoniaque dans de l'acide hydrofluotantalique, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité permanent. Après une douce évaporation, le sel cristallise en paillettes parfaitement semblables à celles produites par le sel potassique.

Traité par l'eau, il se décompose, laisse une poudre blanche, et donne une dissolution acide; d'où il paraît résulter qu'il ne se dissout que dans une liqueur contenant un excès d'acide: par l'ébullition, il se décompose encore davantage. Chauffé dans un vase de platine, le sel sec donne un sublimé de fluorure ammonique contenant des traces de fluorure tantalique, et ce dernier reste dans la cornue sans être altéré davantage par l'action de la chaleur.

Oxifluorure molybdico-ammonique, oxifluorure tungstico-ammonique. Ils ressemblent parfaitement aux sels correspondants de potassium, par leur extérieur, leur solubilité et leur composition.

Cyanure ammonique (prussiate d'ammoniaque). On l'obtient en saturant de gaz ammoniaque l'acide hydrocyanique. Ce sel est très-volatil. Le gaz qu'il renferme, fait équilibre, à la température de 22°, à une colonne de mercure de 0^m45, et à 36°, il fait probablement équilibre à l'atmosphère. Il se condense en cristaux cubiques, et se décompose en peu de temps, en déposant une masse charbonneuse qui contient du nitrogène. Sa décomposition a même lieu dans l'atmosphère au milieu de laquelle il a pris naissance. Le carbure de nitrogène qui est produit dans ce cas, conserve la forme de cristaux. Ce sel se forme pendant la distillation sèche de la plupart des composés dans lesquels entre du cyanure ferreux, surtout celle du cyanure ferroso-ammonique.

Sulfocyanure ammonique. On l'obtient, quand on sature l'acide hydrosulfocyanique par l'ammoniaque, ou quand on chauffe un mélange de sulfocyanure potassique sec et de sel ammoniac, dans un appareil distillatoire, cas dans lequel le sel ammonique se sublime. Il est très-soluble dans l'eau, déliquescent, et difficile à obtenir sous forme de cristaux réguliers. D'après Zeise, on peut en avoir des cristaux, en exposant une dissolution de sulfide carbonique dans l'alcool, saturée

de gaz ammoniaque, pendant 72 heures, dans un endroit froid, décantant la liqueur de dessus les cristaux d'hydrosulfocyanate ammonique qui se forment au bout de ce temps, et la réduisant par la distillation jusqu'au quart de son volume primitif. On obtient d'abord des cristaux de soufre, puis d'autres de sulfocyanure ammonique.

B. *Halosels d'ammoniaque.*

Chlorophosphure ammoniacal. Ce sel a des propriétés très-caractéristiques. On l'obtient en saturant de gaz ammoniaque le chloride phosphorique. Le sel double se présente sous forme d'une masse insoluble, blanche, terreuse, qui n'est ni décomposée ni volatilisée par la calcination en vases clos. Par la voie humide, il n'est décomposé, ni par les acides forts, ni par les alcalis, et on ne peut le décomposer que par la calcination avec de la potasse ou en le chauffant dans du gaz oxigène; même par ces moyens la décomposition s'opère avec lenteur.

Chloroborure ammoniacal. On l'obtient quand on mêle ensemble du gaz chloride borique et du gaz ammoniaque. Le premier se condense avec une fois et demie son volume du dernier, d'où résulte un sel pulvérulent, moins volatil que le sel ammoniac. Si on le met en contact avec de l'eau, il se forme du chlorure et du borate ammoniques, et quand on sublime alors le sel, il reste de l'acide borique.

Chloroxicarbure ammoniacal. Il se forme par l'action du gaz ammoniaque sur le gaz oxichloride carbonique. Un volume de gaz oxichloride carbonique en condense quatre de gaz ammoniaque, et donne ainsi naissance à une masse blanche qui se maintient sans altération tant qu'elle est à l'abri du contact de l'eau. Ce sel est volatil et peut être sublimé. Exposé à l'air, il en attire l'humidité et dégage du gaz ammoniaque, en se décom-

posant en chlorure et en carbonate ammoniques, qui se subliment chacun à part.

Chloroxicarbure et chloroxisulfure ammoniacal. Ces deux corps forment, en se combinant, un sel double particulier, qu'on obtient en introduisant dans du gaz ammoniaque le corps blanc cristallin qui résulte de l'action de l'eau régale sur le sulfide carbonique, et qui absorbe ce gaz peu à peu. Le sel qui se forme est volatil et peut être sublimé dans le vase où il a pris naissance. Il attire l'humidité de l'air, et ses éléments se séparent peu à peu, à mesure qu'ils absorbent de l'eau les uns après les autres. Si l'on retire le sel, qu'on l'introduise le plus promptement possible dans un vase distillatoire, et qu'on le chauffe, il subit un changement, et ne se sublime plus sans altération, comme il se sublimait dans le gaz ammoniaque. En effet, il entre d'abord en fusion, et abandonne un excès d'ammoniaque; puis il distille un liquide éthéré, qui répand une odeur d'acide hydrocyanique, mais qui ne précipite pas les sels de fer, et qui pourrait bien contenir du cyanogène; ensuite il passe de l'acide sulfureux, et à la fin il se sublime un mélange de chlorure et de sulfite ammoniques.

Iodure ammoniacal. Il se forme quand on introduit de l'iode sec dans du gaz ammoniaque, qui en est absorbé. La combinaison est noire, et peut être sublimée dans le gaz ammoniaque. L'eau la décompose en iodure ammonique et en iodide nitreux, ainsi que nous l'avons dit à l'article de l'iode.

Fluoborure ammoniacal. Le gaz fluoride borique se combine avec un volume de gaz ammoniaque égal au sien, pour produire un sel double, qui se sublime à l'état sec, sans subir d'altération. Mais quand le sel se trouve dans le cas de pouvoir se combiner avec de l'eau, les deux sels se séparent, et si l'on essaie alors de les sublimer, il se dégage du fluorure borico-ammonique avec excès de base, et l'acide borique reste. Lorsqu'on

mêle un volume de gaz fluoride borique avec deux volumes de gaz ammoniaque, les deux gaz se condensent en un soussel liquide qui abandonne son excès d'alcali quand on le chauffe, et devient solide avant de se sublimer. Le sel liquide, mis en contact avec le gaz ammoniaque, en absorbe encore un volume et se maintient à l'état liquide. Le gaz fluoride borique s'unit donc à un, deux et trois fois son volume de gaz ammoniaque.

Fluosiliciure ammoniacal. On l'obtient en mêlant le gaz fluoride silicique avec le gaz ammoniaque ; le premier de ces gaz condense deux fois son volume du second. Tant que le sel n'est pas mis en contact avec de l'eau, il se sublime sans subir d'altération ; mais dès qu'il rencontre de l'eau, il se sépare une certaine quantité d'acide silicique, et l'on obtient du fluorure silico-ammonique, qui prend, après l'évaporation, la forme de petits cristaux.

Cyanure ammoniacal. Si l'on mêle du gaz ammoniaque et du gaz cyanogène, il se produit une vapeur blanche, et les gaz se condensent peu à peu, en se combinant dans la proportion d'un volume de cyanogène et d'un volume et demi d'ammoniaque. Sur les parois du vase se dépose une masse brune ; elle se dissout en petite quantité, dans l'eau, qui en est colorée en brun ; la dissolution ne donne point de précipité de bleu de Prusse avec les sels ferriques. Si, au lieu d'opérer comme il vient d'être dit, on fait absorber le gaz cyanogène par de l'ammoniaque liquide, il ne se forme point, d'après Wöhler, de cyanite ammonique, mais du cyanure, et on obtient beaucoup de nitrure de carbone brun, de l'oxalate ammonique, et une substance particulière, cristallisable, qui ne paraît pas appartenir à la classe des sels. Cette substance est identique avec une substance cristallisable, appelée *urée*, que l'on trouve dans l'urène des animaux.

C. *Oxisels d'ammonium.*

Sulfate ammonique. 1° *Sulfate neutre.* Il forme des prismes aplatis, se dissout dans deux parties d'eau froide et dans une d'eau bouillante, et ne s'altère pas à l'air, à la température ordinaire. A l'air chaud, il s'effleurit. Exposé à l'action de la chaleur, il décrépite, entre en fusion, et perd son eau de cristallisation, avec une partie de son ammoniaque, après quoi il est décomposé par l'hydrogène de l'ammoniaque, dégage du gaz nitrogène, et donne un sublimé de sulfite. Il contient 24,3 pour 100 d'eau, dont il perd la moitié par l'efflorescence à l'aide d'une douce chaleur.

2° *Bisulfate.* Sa saveur est âcre et acide; il absorbe l'humidité de l'air, et se dissout dans parties égales d'eau. Quand on neutralise le bisulfate ammonique par la potasse, la soude ou la lithine, il se forme des sels doubles cristallisables, qui ne s'altèrent pas à l'air; lorsqu'on les calcine, l'ammoniaque se dégage, et il reste un sel acide.

Hpyosulfate ammonique. On l'obtient en décomposant le sel manganeux par l'hydrosulfate ammonique, ou le sel barytique par le sulfate ammonique. Il est très-soluble dans l'eau, et difficile à obtenir sous forme cristalline. Les cristaux sont prismatiques, ne s'altèrent pas à l'air, et se dissolvent à 16°, dans 0,79 partie d'eau. Ils renferment de l'eau, dont l'oxigène est à celui de l'acide comme 2 : 5, c'est-à-dire dans la proportion nécessaire pour produire un sel d'ammonium.

Sulfite ammonique. Sa saveur est fraîche, âcre et sulfureuse; il s'humecte à l'air, puis redevient sec, en se transformant en sulfate ammonique. Il se dissout dans parties égales d'eau froide et dans une plus petite quantité d'eau bouillante; quand on le chauffe, il décrépite, perd une partie de son ammoniaque et de son eau, puis donne un sublimé de sursulfite ammonique.

Sulfite ammoniacal. On l'obtient quand on mêle ensemble du gaz acide sulfureux sec et du gaz ammoniaque également sec. Il se forme une fumée brune jaunâtre, qui se condense sur les parois du vase en une masse nullement cristalline, d'un brun clair. L'eau transforme sur-le-champ ce sel en sulfite ammonique.

Hyposulfite ammonique. On le prépare en décomposant l'hyposulfite calcique par le carbonate ammonique. Il donne, après l'évaporation, une masse saline, composée de petites aiguilles.

Nitrate ammonique (nitrum flammans). En évaporant la dissolution de ce sel avec beaucoup de soin, et la faisant refroidir lentement, on obtient des cristaux d'une forme bien prononcée. Si l'on concentre la dissolution en la faisant bouillir, et qu'on la refroidisse ensuite promptement, le sel cristallise en fils longs, flexibles et élastiques; et si l'on chauffe jusqu'à ce que toute l'eau soit évaporée, le sel se prend, par le refroidissement, en une masse opaque. Le nitrate ammonique a une saveur âcre et amère, se dissout dans deux parties d'eau froide et dans une partie d'eau bouillante, et se liquéfie à l'air humide. Chauffé rapidement dans une cornue de verre, jusqu'à 200°, il fond, entre en ébullition et perd son eau de cristallisation; à 250°, il est décomposé avec dégagement d'eau et de gaz oxide nitreux, comme je l'ai déja dit page 46 du deuxième volume. Quand le sel est pur, et qu'on le chauffe avec précaution, il ne se forme aucun autre produit. Mais si la décomposition s'opère avec une rapidité telle, que le vase se remplit de fumée, on trouve aussi du nitrite ammonique parmi les produits de la distillation, de l'ammoniaque et du gaz oxide nitrique. Le sel obtenu par l'évaporation à siccité, se sublime en partie, sans avoir subi d'altération, de sorte qu'il est moins propre à la préparation du gaz oxide nitreux. Si on chauffe le nitrate ammonique au-delà de 300°, ou qu'on le jette

dans un creuset rouge, il brûle avec un léger sifflement et en répandant une lueur jaunâtre.

Nitrite ammonique. On l'obtient en précipitant le nitrite plombique neutre par le sulfate ammonique. Il est décomposé par la moindre élévation de température : du gaz nitrogène se dégage avec effervescence, et la dissolution saline reste parfaitement neutre. Si l'on abandonne la dissolution de ce sel à l'évaporation spontanée dans un air sec, elle finit par se réduire en une masse saline, irrégulièrement cristalline, qui se fond par l'action de la chaleur, et se décompose, en donnant naissance à un mélange de gaz oxide nitreux, d'eau et d'ammoniaque. Dans cette circonstance, il subit une décomposition double, tant en nitrogène et en eau (absolument comme quand on chauffe la dissolution), qu'en nitrate ammonique et gaz oxide nitrique (comme les nitrites d'après ce qui a été dit pag. 346 du volume précédent); et comme l'acide nitrique produit ne suffit pas à la saturation de la base, une partie de celle-ci devient libre. Si, pendant cette double décomposition, les gaz nitrogène et oxide nitrique se dégagent simultanément, ils se combinent l'un avec l'autre, et on obtient en définitif du gaz oxide nitreux, de l'eau et de l'ammoniaque libre. Ce sel renferme 13,68 parties d'eau, laquelle contient autant d'oxigène que l'acide nitreux. 100 parties d'acide nitreux saturent 44,1 parties d'ammoniaque, et tout l'oxigène que l'acide abandonne pour se convertir en nitrogène, est employé à l'oxidation de l'hydrogène qui se dégage pendant la décomposition de l'ammoniaque; de sorte que par cette voie il ne peut être décomposé qu'en eau et en gaz nitrogène.

Phosphate ammonique. 1° *Phosphate neutre.* On ne l'obtient qu'en saturant par l'ammoniaque une dissolution un peu concentrée d'acide phosphorique; quand la liqueur, qui s'échauffe pendant qu'on opère le mélange, contient un léger excès d'alcali, on la laisse refroidir lente-

ment; le sel cristallise alors peu à peu. La dissolution ne peut être évaporée à chaud, sans perdre une partie de l'ammoniaque ni devenir acide; mais on peut ajouter de l'ammoniaque après l'évaporation. Le sel cristallisé réagit à la manière des alcalis; il est très-soluble dans l'eau, s'effleurit à l'air, abandonne de l'ammoniaque et devient acide. Il ne se dissout pas dans l'alcool.

2° *Biphosphate ammonique.* On le prépare en saturant d'ammoniaque l'acide phosphorique qu'on obtient lorsqu'on traite les os calcinés par l'acide sulfurique, et évaporant la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Il forme de gros cristaux, qui se dissolvent dans cinq parties d'eau froide, et dans moins d'eau bouillante. Ce sel contient 25,36 pour 100 d'eau de cristallisation; quand on le chauffe il perd une partie de cette eau, et abandonne peu à peu toute son ammoniaque, de sorte qu'il ne reste à la fin que de l'acide phosphorique aqueux. C'est sur la décomposition de ce sel par l'action de la chaleur, que repose la préparation de l'acide phosphorique, par le procédé décrit page 54 du deuxième volume.

3° *Sousphosphate ammonique.* On obtient ce sel en ajoutant de l'ammoniaque caustique à une dissolution concentrée de phosphate ammonique. Il est très-peu soluble dans l'eau, et se précipite de la dissolution, qui se prend ainsi en un magma. A l'air libre, il perd son excès de base et devient neutre.

Gay-Lussac a trouvé qu'en trempant des étoffes de lin, ou, en général, des étoffes combustibles dans une dissolution saline, et les séchant ensuite, elles deviennent moins combustibles quand les sels employés sont fusibles et renferment des élémens volatils. Des sels fixes et peu fusibles ne produisent aucun effet. La présence des sels n'empêche pas que l'étoffe soit détruite et charbonnée par la chaleur; mais elle ne peut pas brûler et s'éteint dès qu'on la sort du feu. Cet effet

tient, d'une part, à ce que les parties du sel qui se volatilisent, mêlées avec les gaz provenant de l'étoffe brûlée, diminuent la combustibilité de celle-ci, et, d'une autre part, à ce que le sel fondu pénètre la masse charbonnée, et s'oppose ainsi à ce que l'air soit mis en contact avec le charbon. D'après le même chimiste, il convient, pour atteindre ce but, d'employer un mélange de parties égales de phosphate ammonique et de sel ammoniac, ou bien de parties égales de sel ammoniac et de borax. Pour que l'étoffe soit complètement incombustible, il faut qu'elle contienne, à l'état sec, un cinquième de son poids de sel.

Phosphate ammonico-sodique (sel de phosphore, sel fusible de l'urine). On le rencontre en quantité assez considérable dans l'urine, d'où l'on peut l'extraire par l'évaporation, après la décomposition de l'urée. Pour le purifier, il faut lui faire subir plusieurs cristallisations. Le meilleur moyen pour le préparer consiste à faire fondre dans deux parties d'eau six à sept parties de phosphate sodique cristallisé, à dissoudre dans cette liqueur une partie de sel ammoniac en poudre fine, à filtrer la dissolution chaude et à la mettre cristalliser dans un endroit froid. On ne doit pas l'évaporer, parce que l'ammoniaque se volatiliserait et que la liqueur, devenue acide, ne donnerait que peu de cristaux, ou n'en donnerait point. Quand le sel double a cristallisé, il reste du chlorure sodique dans la liqueur. Le sel s'effleurit à l'air, et perd avec son eau de cristallisation une partie de son ammoniaque. Chauffé au chalumeau, sur du charbon, il fond avec effervescence, dégage de l'ammoniaque, et finit par laisser une perle de biphosphate sodique, qui conserve sa limpidité après le refroidissement. On l'emploie de la même manière que le borax, dans les essais au chalumeau.

Phosphate ammonico-lithique. Ce sel se précipite sous forme de grains cristallins, quand on évapore un mélange dissous d'un sel lithique et de phosphate am-

monique. Le sel double ne se forme pas, quand la liqueur contient un excès de phosphate, ou qu'elle est étendue, et il est nécessaire de l'évaporer lentement, pour éviter que l'ammoniaque se volatilise et que la dissolution devienne acide. Il ressemble, par son aspect, au phosphate ammonico-magnésique, entre facilement en fusion et perd son ammoniaque. Il diffère toutefois du sel magnésique en ce que celui-ci devient rouge par la calcination avec le nitrate cobaltique, tandis que le sel lithique devient bleu.

Phosphite ammonique. Ce sel cristallise, devient humide à l'air, se dissout dans deux parties d'eau froide, et dans moins d'eau bouillante; soumis à la distillation, il donne de l'ammoniaque et laisse de l'acide phosphoreux aqueux, qui se décompose ensuite en gaz phosphure d'hydrogène, qui se dégage, et en acide phosphorique aqueux, qui reste.

Hypophosphite ammonique. Il est déliquescent, et se dissout dans l'eau et dans l'alcool anhydre. Exposé à une douce chaleur, il dégage de l'ammoniaque et laisse de l'acide hypophosphoreux aqueux, qui se décompose quand on augmente la chaleur, et donne, comme à l'ordinaire, du gaz phosphuré d'hydrogène, du phosphore et de l'acide phosphorique.

Chlorate ammonique. Le meilleur moyen pour l'obtenir consiste à mêler du chlorate potassique en poudre fine, avec une dissolution de fluorure silicico-ammonique; on ajoute le chlorate par petites portions, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de fluorure silico-potassique. On peut aussi peser et mêler les sels secs, dans les proportions nécessaires, pour qu'ils se décomposent réciproquement, après quoi on y ajoute de l'eau. On évapore la dissolution à une douce chaleur; le sel cristallise en aiguilles déliées, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il se sublime à une température, qui excède à peine 100°; à une température plus élevée il se décompose, et donne un mélange de chlore et

de gaz oxide nitreux. Jeté sur un corps fortement chauffé, il détone, comme le nitrate ammonique, en produisant un feu rouge.

Iodate ammonique. Ce sel se forme, quand on sature d'ammoniaque l'acide dit chloro-iodique ou l'acide iodique. Il est peu soluble, cristallise en petits cristaux, et détone sur des charbons ardens avec une flamme légèrement colorée en violet. Dans un vase distillatoire, il détone à une température élevée, et brise l'appareil.

Carbonate ammonique. 1° *Bicarbonate.* Ce sel se forme quand on conserve du carbonate ammonique pendant quelque temps dans des vases imparfaitement fermés : la moitié de la base se volatilise, et il reste un sel inodore et moins soluble dans l'eau froide. On peut le préparer aussi en faisant arriver du gaz acide carbonique dans une dissolution saturée de carbonate ammonique, jusqu'à ce que le gaz ne soit plus absorbé. Le bicarbonate ammonique se dissout dans huit parties d'eau froide, et on peut le faire cristalliser en le chauffant dans un flacon bouché, avec moins d'eau qu'il n'en exige pour se dissoudre à froid. Le sel se dissout alors dans l'eau chaude et cristallise par le refroidissement. Sa saveur n'est pas alcaline, et à peine réagit-il sensiblement comme les alcalis. Si l'on chauffe sa dissolution aqueuse, il se volatilise d'abord une partie de l'acide carbonique, puis le soussel restant. A la température ordinaire de l'air, il se volatilise peu à peu. Ce sel ne peut exister sans eau; il en contient 22,7 pour cent, dont l'oxigène est égal à la moitié de celui de l'acide carbonique.

2° *Sesquicarbonate ammonique.* On l'obtient en mêlant une partie de sel ammoniac avec deux parties de craie en poudre fine, et distillant le mélange sec dans une cornue de verre munie d'un récipient luté, jusqu'à ce qu'il ne se sublime plus de sel. Il reste du chlorure calcique dans la cornue, et le sesquicarbonate, volatilisé par la

chaleur, se dépose dans le récipient. On peut aussi le préparer à l'aide d'un mélange de sel ammoniac et de carbonate potassique. Le sel obtenu par sublimation peut être amené à l'état cristallin par le même moyen que le sel précédent. Il réagit comme l'ammoniaque, a la même odeur que celle-ci, et une saveur âcre, alcaline. Il se dissout dans deux parties d'eau froide, et dans moins que parties égales d'eau chaude. Sous forme sèche, il renferme 15 $\frac{3}{4}$ pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui de l'acide carbonique, comme 2 : 3.

3° *Carbonate ammoniacal*, ou carbonate qui a l'ammoniaque et non l'ammonium pour base. Quand on mêle ensemble du gaz acide carbonique sec et du gaz ammoniaque sec, ils se condensent, et donnent naissance à ce sel, dans lequel un volume de gaz acide carbonique est combiné avec deux volumes de gaz ammoniaque, quand même on a employé un grand excès du premier. Mais si ces gaz sont humides, le gaz acide carbonique condense un volume de gaz ammoniaque égal au sien, ou une fois et demie son volume s'il y en a une quantité suffisante, et il se forme du sesquicarbonate ou du bicarbonate ammonique. Le carbonate d'ammoniaque est transformé par l'eau en sesquicarbonate ammonique.

Oxalate ammonique. 1° *Oxalate neutre.* Il se dissout difficilement dans l'eau, est insoluble dans l'alcool et s'effleurit à l'air, en perdant 0,126 d'eau de cristallisation. Le sel effleuri retient une quantité d'eau égale à celle qu'il a abandonnée, dont on ne peut le priver et dont l'oxigène est égal au tiers de celui de l'acide oxalique. Quand on le distille il se décompose, et donne naissance à un corps sublimé, d'une nature particulière, nouvellement découvert par Dumas et nommé, par lui, *oxamite.* Ce sel est employé dans l'analyse pour précipiter la chaux.

2° *Bioxalate ammonique.* Il se précipite sous forme de petits grains cristallins, et se dissout difficilement dans l'eau. Il contient 16,73 pour cent d'eau.

Oxalate potassico-ammonique. On l'obtient en neutralisant par l'ammoniaque l'excès d'acide du sel d'oseille (bioxalate potassique). Il se dépose sous forme de cristaux inaltérables à l'air. Le sel double est plus soluble que l'oxalate simple.

Borate ammonique. L'acide borique a très-peu d'affinité pour l'ammoniaque. Si l'on dissout l'acide borique dans l'ammoniaque caustique, la liqueur s'échauffe, et quand on met de l'acide borique jusqu'à ce que l'ammoniaque soit presque saturée, on obtient, malgré qu'il y ait un excès d'alcali, du *biborate ammonique*, qui cristallise par le refroidissement en prismes transparens, inaltérables à l'air. Ce sel réagit comme les alcalis, sa saveur est amère, il se dissout dans environ huit parties d'eau, et quand on évapore cette dissolution, elle perd de l'ammoniaque. Ce sel correspond au degré de combinaison avec d'autres bases dans lequel l'acide renferme douze fois autant d'oxigène que la base. Il contient environ 30 pour cent d'eau de cristallisation.

2° *Borate neutre.* On l'obtient comme le sel précédent, mais il faut, pour le préparer, laisser un grand excès d'ammoniaque dans la liqueur. Il cristallise en octaëdres rhombes, qui ne sont pas limpides. Ce sel s'effleurit à l'air, et exige environ douze parties d'eau pour sa dissolution. Il contient 26 pour cent d'eau de cristallisation. Dans ce sel et dans le sel précédent l'oxigène de l'eau de cristallisation est à celui de l'acide comme 4 : 6.

3° *Borate sesquiammonique.* On l'obtient en dissolvant le sel précédent, à l'aide de la chaleur et en vases clos, dans de l'ammoniaque très-concentrée ; il cristallise par le refroidissement de la liqueur. Les cristaux contiennent 22 $\frac{1}{4}$ pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est la moitié de celui de l'acide. Le même sel se forme, quand on introduit de l'acide borique cristallisé dans du gaz ammoniaque, et qu'on l'y laisse, jusqu'à ce qu'il n'absorbe plus de gaz. Dans ce cas 100

parties d'acide borique augmentent de 21 parties en poids. Il paraît, d'après cela, que ce sel est de tous les borates ammoniques, celui qui contient le plus de base. Du reste on conçoit que quand on prépare ces différens degrés de combinaison, on les obtient presque toujours à l'état de mélange avec les autres.

Silicate ammonique. Ce sel ne paraît pas exister.

Acétate ammonique. Le meilleur moyen pour l'obtenir sous forme solide, consiste à mêler de l'acétate potassique ou calcique secs avec parties égales de sel ammoniac en poudre, et à distiller le mélange. Le chlorure potassique ou calcique reste dans la cornue, et l'acétate ammonique passe sous forme solide dans le récipient. Quand on sature de l'acide acétique ordinaire, ou même un peu concentré, par l'ammoniaque caustique, on obtient une dissolution d'acétate ammonique, qu'il est difficile de concentrer, tant parce que le sel se vaporise en même temps que l'eau, que parce qu'il perd de l'ammoniaque. La dissolution qui se vaporise, répand une odeur toute particulière. Si on laisse refroidir lentement une dissolution saturée d'acétate ammonique faite à chaud dans un flacon bouché, le sel cristallise en longues aiguilles, qui s'humectent promptement à l'air. Sa saveur est âcre, et ressemble à celle d'un mélange de nitre et de sucre. Le sel sec exige, pour se sublimer, une température un peu supérieure à celle de l'eau bouillante. On l'emploie en médecine, et sa dissolution aqueuse est connue depuis long-temps sous le nom d'esprit de Mindererus. Cette dissolution ne peut pas être conservée pendant long-temps; car l'acide est décomposé, et il se forme du carbonate ammonique.

Tartrate ammonique. 1° *Tartrate neutre.* Il est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante, et s'effleurit à l'air, en devenant acide.

2° *Bitartrate ammonique.* Il ressemble au sel potassique et se dissout très-difficilement dans l'eau.

Tartrate potassico-ammonique. On l'obtient en neutralisant la crème de tartre par l'ammoniaque. Il est très-soluble dans l'eau et efflorescent.

Bitartrate potassique et borate ammonique. Ce composé a une apparence gommeuse.

Pyrotartrate ammonique. Il cristallise en lamelles.

Citrate ammonique. Il est très-soluble, et ne cristallise que quand la dissolution est arrivée par l'évaporation, jusqu'à consistance de miel.

Malate ammonique. Il forme un sel neutre déliquescent et un sel acide, inaltérable à l'air et insoluble dans l'alcool.

Benzoate ammonique. Je doute qu'on puisse l'obtenir à l'état de neutralité parfaite. Quand il contient un excès d'alcali, il est déliquescent. Lorsqu'on évapore la dissolution de ce sel, une partie de l'ammoniaque se volatilise, et il reste un sel *acide*, qui s'effleurit facilement. Il se dissout lentement dans l'eau froide ; dissous dans l'eau bouillante, il cristallise, par un refroidissement lent, en cristaux penniformes, et par un refroidissement rapide, en petits grains cristallins. Le sel neutre et le sel acide se dissolvent dans l'alcool.

Gallate ammonique. Il est soluble dans l'eau et devient à l'air brun ou vert. Séché dans le vide, sur de l'acide sulfurique, il se réduit en une masse d'un blanc gris.

Mucate ammonique. Il est acide et cristallise en petits prismes limpides et peu solubles.

Pyromucate ammonique. Il forme, par l'évaporation de la dissolution neutre, un sel acide cristallisable.

Succinate ammonique. Sous forme solide, le succinate neutre est inconnu. Le sel qui cristallise après l'évaporation de la dissolution neutre, est acide. Ses cristaux sont inaltérables à l'air. Il peut être sublimé sans éprouver de changement. Le succinate ammonique sert dans les analyses, pour séparer l'oxide ferrique d'au-

tres oxides métalliques; mais il faut se souvenir que quand on emploie le sel cristallisé, sa dissolution doit être neutralisée, sans quoi le précipité de succinate ferrique qu'on obtient se redissout pendant le lavage. En médecine, on emploie une dissolution de ce sel, que l'on se procure en saturant l'acide succinique par le sel de corne de cerf (carbonate ammonique contenant de l'huile animale de Dippel), et qui est connue sous le nom de *liquor cornu cervi succinatus*. Le prix de l'acide succinique étant très-élevé, on l'imite quelquefois par un mélange d'acide tartrique et d'huile de succin rectifiée. Pour découvrir cette fraude, il suffit d'ajouter à la dissolution, d'abord une goutte d'une dissolution d'un sel ferrique, puis de l'ammoniaque caustique. Si la liqueur contient de l'acide tartrique, l'oxide ferrique n'est pas précipité par l'alcali. On peut encore découvrir cette falsification, en évaporant la dissolution jusqu'à siccité, et chauffant le sel. Le succinate se volatilise, en laissant un très-faible résidu charbonneux. L'acide tartrique, au contraire, se boursouffle, et laisse un charbon poreux, en répandant l'odeur caractéristique qui accompagne la combustion de cet acide.

Cyanite ammonique. Ce sel ne paraît pas exister; car quand l'ammoniaque s'unit à l'acide cyaneux, il en résulte constamment de l'*urée*, d'après les expériences de Wöhler. L'urée renferme bien les élémens qui devraient constituer ce sel, et dans les mêmes proportions; mais ils n'y sont pas combinés de manière à ce qu'on puisse en séparer l'acide cyaneux et l'ammoniaque.

Formate ammonique. On l'obtient en saturant l'acide formique par le carbonate ammonique. La dissolution peut être évaporée jusqu'à siccité, mais pendant l'évaporation il se volatilise un peu de sel. Il se sublime, sans subir d'altération.

Sélénite ammonique. 1° *Sélénite neutre.* On l'obtient en dissolvant l'acide sélénieux dans un léger excès d'ammoniaque concentrée, et exposant la dissolution, dans

un vase ouvert, à un endroit chaud. Peu à peu le sel cristallise; les cristaux attirent l'humidité de l'air.

2° *Bisélénite ammonique.* Il prend naissance, quand la dissolution du sel précédent est abandonnée à elle-même; il se vaporise alors de l'ammoniaque en même temps que de l'eau, et il se dépose une masse saline, cristalline, rayonnée, inaltérable à l'air.

3° *Quadrisélénite ammonique.* Il se forme quand on évapore le sel précédent à l'aide de la chaleur, ou qu'on le mêle avec de l'acide sélénieux. Il est impossible de le faire cristalliser, et quand on l'évapore jusqu'à siccité, on obtient une masse saline, qui ne tarde pas à tomber en déliquescence.

Si l'on chauffe du sélénite ammonique dans un vase distillatoire, il se dégage d'abord de l'eau et de l'ammoniaque; ensuite le sel commence à se décomposer de telle sorte, que l'hydrogène de l'ammoniaque réduit l'acide sélénieux, après quoi il se dégage du gaz nitrogène et de l'eau en abondance. Il se sublime une petite portion de quadrisélénite, qui passe avec la liqueur dans le récipient ou se dépose sous forme solide à la voûte de la cornue, au fond de laquelle on trouve du sélénium fondu. La décomposition de ce sel s'effectue avec une forte effervescence, mais sans détonation, du moins quand on opère sur de petites quantités, ainsi que je l'ai fait.

Arséniate ammonique. On obtient le *sel neutre,* en versant de l'ammoniaque dans une dissolution assez concentrée d'acide arsenique, jusqu'à ce qu'on voie paraître un précipité. Si l'on abandonne alors la liqueur avec le précipité à l'évaporation spontanée, elle dépose, au bout de quelques jours, de beaux cristaux volumineux, dont la forme est le prisme oblique à base rhombe. La dissolution de ce sel, de même que celle du sel sodique, réagit à la manière des alcalis. Si l'on expose les cristaux à l'air, ils s'effleurissent, perdent la moitié de leur base, et se convertissent en un sel acide. Ces cristaux contiennent 15,33 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à ce-

lui de l'acide comme 3 : 5; par l'efflorescence, ils ne perdent que de l'ammoniaque, mais point d'eau. Pour avoir du *biarséniate ammonique*, il suffit de sursaturer d'acide la combinaison neutre. Par une évaporation lente et spontanée, il cristallise en gros cristaux réguliers, dont la forme primitive est l'octaëdre à base carrée, et qui ne s'altèrent pas à l'air. Ils renferment 16,93 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui de l'acide comme 3 : 1. L'arséniate ammonique est décomposé par la distillation sèche et donne de l'ammoniaque, de l'eau, du gaz nitrogène, et de l'arsenic réduit. Le sursel donne en outre de l'acide arsénieux, mais il ne dégage point d'ammoniaque. Le *sousarséniate ammonique*, de même que le sousphosphate, est peu soluble dans l'eau.

Arséniate ammonico-sodique. On le prépare comme le phosphate correspondant, dont il a toutes les propriétés physiques. Par l'évaporation, il est décomposé et transformé en biarséniate sodique. Il est composé de 35,04, parties d'arséniate sodique, 29,51 parties d'arséniate ammonique, et 35,45 parties d'eau, dont l'oxigène est le décuple de celui de la soude.

Arsénite ammonique. On le prépare en dissolvant l'acide arsénieux dans l'ammoniaque caustique. On ne peut l'obtenir sous forme solide en évaporant sa dissolution; car l'ammoniaque se volatilise, et l'acide arsénieux cristallise en octaëdres, sans retenir une trace d'ammoniaque.

Chromate ammonique. Par l'évaporation spontanée de sa dissolution, ce sel se dépose sous forme d'une efflorescence jaune ; il se décompose quand on l'expose à l'action de la chaleur, et donne un dépôt d'oxide chromique brun. On ignore s'il existe un surchromate ammonique.

Molybdate ammonique. 1° *Molybdate neutre.* Pour le préparer on verse de l'ammoniaque concentrée dans une dissolution de molybdate ammonique saturée au point d'ébullition ; quand la liqueur répand une forte odeur d'ammoniaque, on la laisse refroidir. Le sel cristallise

en prismes rectangulaires à quatre pans ; il a une saveur saline piquante, avec un arrière-goût métallique.

2° *Bimolybdate ammonique.* On l'obtient en évaporant la dissolution du sel neutre jusqu'à ce qu'elle commence à cristalliser. Il se dégage de l'ammoniaque, et le sel se dépose sous forme d'une croûte saline très-pesante. Si l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, le sel cristallise lentement en rhomboëdres irréguliers, d'un vert bleuâtre pâle ; les faces de ces cristaux sont striées, et il est facile de les fendre dans le sens des clivages parallèles à ces stries. La poudre de ces cristaux est blanche, leur dissolution incolore. Ce sel est peu soluble ; si l'on ajoute un acide à sa dissolution, il se précipite une poudre blanche, qui paraît être un sursel contenant un plus grand excès d'acide que le bimolybdate. Soumis à la distillation, le molybdate ammonique donne de l'eau, de l'ammoniaque et du gaz nitrogène, et laisse de l'oxide molybdique brun. Quand on le calcine dans des vases ouverts, il laisse de l'acide molybdique.

Tungstate ammonique. Le tungstate neutre est inconnu. Le *bitungstate* cristallise par l'évaporation, soit en paillettes, comme l'acide borique, soit en aiguilles. Il a une saveur métallique, ne s'altère pas à l'air, et laisse de l'acide tungstique quand on le calcine.

Antimoniate ammonique. On le prépare en faisant digérer l'acide aqueux avec de l'ammoniaque caustique. Quand on évapore la dissolution de ce sel, celui-ci se décompose, et dépose une poudre blanche qui rougit le tournesol, et consiste en surantimoniate ammonique. Quand on distille l'antimoniate ammonique, il donne de l'eau et de l'ammoniaque, et laisse de l'acide antimonique.

Antimonite ammonique. Il est facilement décomposé par l'influence de l'air : la base se volatilise et on obtient une poudre blanche, qui est du surantimonite ammonique.

Hypantimonite ammonique. Ce sel se présente sous

forme d'une poudre blanche ou grisâtre, grenue, qui se forme quand on précipite le chlorure antimonique par l'eau, et qu'on verse de l'ammoniaque sur le précipité. Il se dissout, jusqu'à un certain point, dans l'eau.

Tellurate ammonique. Il est très-peu soluble dans l'eau ; les acides en précipitent un sursel.

Tantalate ammonique. On l'obtient, en versant de l'ammoniaque caustique sur de l'acide tantalique aqueux. La combinaison est insoluble, n'exerce aucune réaction sur le papier de tournesol, et donne, quand on la calcine, de l'eau et de l'ammoniaque. Quand le sel reste pendant long-temps à l'air, l'ammoniaque se volatilise. L'acide tantalique se dissout en petite quantité dans le carbonate ammonique.

Aurate ammonique. Voyez, dans le volume précédent, l'article *Or fulminant.*

Nitrate et cobaltate ammonique. Ce sel double se forme quand on ajoute un excès d'ammoniaque à une dissolution concentrée de nitrate cobaltique contenue dans un flacon, et qu'on remue le mélange, en permettant à l'air de se renouveler souvent, jusqu'à ce que tout l'oxide soit redissous. Le précipité bleu devient vert par l'agitation de la liqueur et finit par se dissoudre, pendant que la liqueur devient tout-à-fait brune. On la refroidit alors jusqu'à zéro ou même au-dessous ; le sel cristallise en prismes quadrilatères, à base carrée et de couleur brune. A l'air libre, il se décompose, devient terne et rouge, et dégage de l'ammoniaque. L'eau le décompose partiellement; il se dégage du gaz nitrogène, et du suroxide de cobalt est mis à nu. L'ammoniaque étendue, au contraire, le dissout facilement et sans qu'il soit décomposé.

D. *Sulfosels d'ammonium.*

Les sulfides se combinent tant avec le sulfure ammonique qu'avec l'ammoniaque. Ils forment, par conséquent, comme les corps halogènes, deux classes de sels, dont l'une doit être désignée par le nom de *sulfosels*

d'ammonium, l'autre par celui de *sulfosels ammoniacaux*. Ces derniers sont peu connus. On ne peut les obtenir qu'en excluant complètement l'eau ou l'hydrogène; par exemple, quand on met des sulfures bien secs et en poudre très-fine, en contact avec du gaz ammoniaque, qui en est absorbé en quantité plus ou moins grande. Une combinaison de même nature se forme quand le sulfide carbonique absorbe du gaz ammoniaque. Jusqu'à ce jour la différence qui existe entre ces deux états de combinaison n'a pas attiré beaucoup l'attention des chimistes; je ne séparerai donc pas ces deux classes de sels, et je décrirai les sulfosels ammoniacaux, qui sont connus, immédiatement après les sulfosels ammoniques correspondans.

Sulfhydrate ammonique (hydrosulfate d'ammoniaque). Cette combinaison peut être préparée par la voie sèche et par la voie humide. Si l'on mêle des volumes égaux de gaz sulfide hydrique et de gaz ammoniaque, ils se condensent complètement, et, d'après Thénard, le sulfhydrate se dépose sur les parois du vase, sous forme de feuilles tenues, transparentes, incolores, qui, quand on bouche le flacon et qu'on le met de côté, changent souvent de place, et se subliment d'un endroit à l'autre, suivant que le verre est frappé par des courans d'air plus ou moins chauds. Exposé à l'air, ce corps en attire instantanément l'humidité et devient jaune, en se transformant en bisulfure d'ammonium. Par la voie humide, on prépare ce sel aux usages de la chimie, par le procédé qui a été indiqué pour la préparation du sulfhydrate potassique. C'est un excellent réactif, qu'on emploie souvent dans les analyses; mais il faut, pour cela, qu'il soit bien saturé de sulfide hydrique, et qu'il n'ait pas été conservé dans des flacons mal bouchés ou remplis à moitié; car, dans ce dernier cas, il passe peu à peu à l'état d'hyposulfite ammonique. Dès qu'il commence à déposer du soufre, on ne peut plus l'employer comme réactif. Il est ordinairement coloré en jaune, parce qu'il contient en mélange une certaine

quantité de bisulfure d'ammonium, dont la présence est presque inévitable, mais n'exerce aucune influence nuisible. On l'emploie aussi en médecine.

Sulfocarbonate ammonique. Pour le préparer, Zeise indique le procédé suivant, comme préférable à tout autre. On sature de gaz ammoniaque dix mesures d'alcool presque anhydre, et on y ajoute une mesure de sulfide carbonique ; le flacon, dans lequel on opère le mélange, doit en être rempli, puis bouché hermétiquement. Quand le mélange a pris une couleur brune jaunâtre, on place le flacon dans de l'eau contenant de la glace, et on l'y laisse pendant une heure ; le sel se sépare alors, soit à l'état de cristaux penniformes, soit sous forme d'une poudre cristalline jaune, qui se rassemble en partie à la surface de la liqueur. On filtre celle-ci à travers un linge, on lave le sel plusieurs fois avec de l'alcool concentré, puis avec de l'éther, et on le comprime fortement entre des doubles de papier, après quoi on le conserve dans un flacon bien bouché, et qui doit en être rempli. Si ce sel est mis en contact avec l'air, il en attire l'humidité, et sa couleur jaune passe au rouge sous l'influence de l'eau; c'est en raison de cette propriété, et pour le distinguer du sel suivant, que Zeise lui a donné le nom de sel devenant rouge. Il est volatil, de sorte qu'en plein air, il se vaporise totalement. Une dissolution d'une partie de ce sel dans huit parties d'eau est rouge, et quand on l'étend d'eau, elle devient d'abord brune, puis jaune. La dissolution se conserve sans altération dans des vases qui en sont remplis et bien bouchés ; dans des vases ouverts elle laisse déposer une poudre grise. A l'état sec, ce sel peut être sublimé sans éprouver de changement, même après avoir été mêlé avec du carbonate potassique anhydre. On obtient du sulfocarbonate ammonique en mélange avec du carbonate ammonique, quand on mêle de l'ammoniaque liquide avec du sulfide carbonique, et qu'on expose le tout, pendant quelque temps, dans un flacon qui en est bien plein, à une température de 30°; mais la combinaison s'opère avec beaucoup de lenteur.

Sulfocarbonate ammoniacal. L'ammoniaque s'unit au sulfide carbonique quand on met celui-ci en contact avec du gaz ammoniaque sec. La combinaison se fait très-lentement ; il en résulte une masse solide, de couleur jaune de paille, qui n'offre aucune trace de cristallisation, et que l'on peut sublimer dans le vase où elle a été préparée, sans qu'elle soit altérée. Si on la met en contact avec de l'eau ou avec de l'air humide, elle devient instantanément d'un jaune orangé, et au bout de quelque temps d'un jaune citrin. La couleur orange appartient au sel précédent, qui, dans ce cas, est produit par l'oxidation du carbone aux dépens de l'eau.

Sulfocyanhydrate ammonique. D'après Zeise, on l'obtient quand on sature de gaz ammoniaque 100 mesures d'alcool à la température de 10°, qu'on ajoute à cette liqueur 40 à 50 mesures d'alcool, et qu'on mêle le tout avec 16 mesures de sulfide carbonique ; il se dépose alors du sulfocarbonate ammonique. Au bout d'une demi-heure on filtre la liqueur à travers un linge, et on la recueille dans un flacon, qui doit en être rempli. On bouche bien ce dernier, et on le laisse pendant dix heures à la température de 15°, puis on le refroidit jusqu'à 8°, et on finit par l'entourer de glace. Au bout de vingt-quatre heures, la cristallisation est presque terminée ; cependant il se dépose encore un peu de sel dans les vingquatre heures suivantes. Le sulfocyanhydrate cristallise en longs cristaux brillans, d'un jaune citrin. L'intensité de la nuance varie, sans différence apparente dans la composition. On lave les cristaux, d'abord avec de petites portions d'alcool à la glace, puis avec de l'éther, ensuite on les sèche dans le vide. Ce sel peut être conservé à l'état sec, mais, pour peu qu'il contienne de l'humidité, il se décompose aisément. Il ne renferme point d'eau combinée, se dissout facilement dans l'eau, moins bien dans l'alcool, surtout à froid, difficilement dans l'éther, et nullement dans l'huile de pétrole. Sa dissolution aqueuse concentrée est jaune, celle qui est étendue est incolore. Il est sans action sur le

papier réactif, et on ne peut le chauffer jusqu'à 50° sans qu'il soit décomposé de la manière que j'ai indiquée en parlant des sulfocyanhydrates en général. La dissolution peut être conservée dans des flacons pleins et bien bouchés. Ce sel n'est pas volatil, et se décompose quand on le soumet à la distillation, en donnant un corps jaune, oléagineux, du sulfocarbonate et du cyanure ammoniques. Il reste dans la cornue une masse qui n'est pas altérée, quand on la chauffe jusqu'au rouge naissant, et qui est jaune après le refroidissement. Cette substance est une combinaison bien remarquable de carbone, de soufre et de nitrogène; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et le sulfide carbonique. Chauffée à l'air libre, elle brûle difficilement, en dégageant du gaz acide sulfureux. L'acide hydrochlorique n'exerce aucune action sur elle, et l'acide nitrique concentré ne l'attaque que lentement. Elle se délite dans l'acide sulfurique concentré, et paraît s'y dissoudre à la température ordinaire. Une dissolution étendue de potasse caustique, même bouillante, ne l'attaque pas; mais quand on la fait fondre à une douce chaleur, avec de l'hydrate potassique cristallisé, on obtient une masse dont la dissolution aqueuse contient du sulfocyanure potassique. Chauffée jusqu'au rouge blanc, dans des vases distillatoires, une partie de cette substance se sublime, tandis qu'une autre se décompose.

Sulfarséniate ammonique. 1° *Sulfarséniate neutre.* Abandonné à l'évaporation spontanée, il se dessèche en une masse tenace et visqueuse, d'un jaune un peu rougeâtre; cette masse ne durcit pas et ne peut être complètement séchée, sans éprouver de décomposition. Quand on la chauffe dans un vase distillatoire, elle entre d'abord en fusion et donne un peu d'eau; ensuite il distille un liquide jaune, qui contient du bisulfure d'ammonium, et il reste du sulfide arsenieux qui finit par se sublimer sans résidu.

2° *Sulfarséniate sesquiammonique.* Le meilleur moyen pour le préparer, consiste à mêler le sel neutre

avec du sulfhydrate ammonique, à chauffer doucement le mélange, et à y ajouter de l'alcool chaud, avec lequel on l'agite. Par le refroidissement de la liqueur le sel cristallise en prismes incolores, qu'on lave avec de l'alcool, et qu'on comprime entre du papier. Ces cristaux se conservent assez bien à l'air, mais leur surface devient ordinairement jaunâtre. Soumis à la distillation, ils sont décomposés comme le sel neutre. Si l'on fait bouillir dans un vase distillatoire la dissolution de ce sel ou du sel neutre, il distille du sulfure d'ammonium et la liqueur devient d'un orange foncé. En se refroidissant, elle dépose une poudre jaune, qui correspond, par sa composition, au sel potassique sursaturé de sulfide arsenique.

3° *Bisulfarséniate ammonique.* Il reste dissous dans l'alcool quand on précipite le sel neutre par ce liquide. Si l'on fait sublimer un mélange de sel ammoniac et de sulfarséniate potassique neutre et fondu, on obtient de l'eau et de l'ammoniaque, plus un sublimé jaune, qui est un mélange de sel ammoniac et de sulfosel ammonique sursaturé de sulfide et insoluble.

Le sulfide arsenique est dissous par l'ammoniaque concentrée; mais quand celle-ci est étendue, le sulfide est décomposé, et il reste du soufre. L'ammoniaque concentrée laisse aussi une petite quantité de soufre indissous. En général, le sulfide arsenique laisse toujours une petite quantité de soufre, même quand on le dissout dans les sulfhydrates. Ajoutons toutefois que dans ce dernier cas le soufre peut provenir des sulfhydrates; car l'air fait éprouver à ces sels une décomposition partielle, qu'il est impossible de prévenir.

Si l'on introduit du sulfide arsenique dans du gaz ammoniaque, celui-ci en est absorbé, et la masse se transforme en un sel qui est du *sulfarséniate ammoniacal.* Il est légèrement jaunâtre et se dissout dans l'eau; au bout de quelque temps, la dissolution donne un précipité jaune, très-abondant. A l'air ce sel se décompose; l'ammoniaque se volatilise, et après quelques heures il ne reste que du sulfide arsenique.

Sulfarséniate sodico-ammonique sesquibasique. On obtient ce soussel quand on mêle les dissolutions des deux sulfarséniates, qu'on ajoute à la liqueur de l'alcool chaud, et qu'on agite le tout. Par le refroidissement, il cristallise en petites tables quadrilatères sur les parois du verre. Il est encore plus facile de le préparer en dissolvant du sulfarséniate sesquisodique dans une petite quantité d'eau froide, et ajoutant à la dissolution du sel ammoniac en proportion juste. Abandonnée à l'évaporation spontanée, la liqueur dépose des cristaux limpides, qui sont incolores ou légèrement jaunâtres; ils affectent la forme de prismes hexagones, qui ont deux faces plus larges que les autres, et sont coupés droit au sommet, d'où résultent des tables quadrilatères quand les deux faces plus larges excèdent en largeur de beaucoup les autres. Ces cristaux se conservent sans altération à l'air. Soumis à la distillation, ils donnent du sulfure d'ammonium et un peu d'eau, et laissent du sulfarséniate sodique. Ils sont beaucoup plus solubles dans l'eau que le sel sodique seul. En mêlant simplement les dissolutions des deux sulfosels neutres, elles se dessèchent en une masse jaune, n'offrant aucune propriété qui annoncerait l'existence d'un sel double.

Sulfarsénite ammonique. Il prend naissance quand on dissout le sulfide arsénieux, soit dans le sulfhydrate ammonique, soit dans l'ammoniaque. Pendant l'évaporation spontanée, ce sel se décompose et laisse une poudre brune, qui consiste en un mélange du sulfide arsenique avec un degré inférieur de sulfuration. Si l'on abandonne à l'évaporation spontanée la dissolution ammoniacale du sulfide arsénieux, la masse qui reste est d'un jaune orangé. Le sulfide arsénieux est dissous par le carbonate ammonique bouillant. En ajoutant de l'alcool à la dissolution aqueuse du sel neutre, on obtient un précipité blanc, cristallin, qui devient brun en peu d'instans. Mais si, avant d'ajouter l'alcool, on a versé un excès de sulfhydrate ammonique dans la dissolution, on obtient une liqueur laiteuse, qui devient peu à peu

limpide, pendant qu'il se dépose de légers cristaux blancs penniformes, qui ne sont autre chose que le soussel. Reçus sur un filtre et lavés à l'alcool, ils sont blancs, mais ils jaunissent à l'air en exhalant du sulfure d'ammonium, et finissent par laisser du sulfide arsénieux, lequel cependant retient du sulfure ammonique, et dégage de l'ammoniaque quand on le mêle avec de la potasse.

Le sulfide arsénieux qu'on introduit dans du gaz ammoniaque, après l'avoir soumis à la lévigation et séché, absorbe un peu de gaz, sans changer d'aspect. L'eau lui enlève alors une petite quantité d'arsénite et de sulfarsénite ammoniques; à l'air libre, l'ammoniaque qu'il contient s'échappe avec promptitude.

Hyposulfarsénite ammonique. Il se forme quand on conserve une dissolution très-concentrée de sulfarsénite neutre pendant long-temps dans un flacon bouché; il se dépose alors sur la paroi interne du verre de petits grains d'hyposulfarsénite, qui se réunissent en une croûte d'un brun foncé, n'ayant aucune apparence cristalline. Chauffé dans un appareil distillatoire, ce sel donne de l'ammoniaque et laisse du sulfide hyparsénieux. Il absorbe du gaz ammoniaque, en prenant une couleur plus claire, mais à l'air il abandonne ce gaz.

Sulfomolybdate ammonique. Le meilleur mode de préparation consiste à décomposer l'oxisel neutre par le gaz sulfide hydrique. On peut aussi obtenir ce sel en dissolvant l'acide molybdique dans le sulfhydrate ammonique; mais alors il y a mise en liberté d'une certaine quantité d'ammoniaque qu'il faut chasser par l'évaporation. Quand on verse du sulfhydrate ammonique sur du sulfide molybdique récemment précipité, il se forme aussi du sulfomolybdate ammonique, mais il n'est pas saturé de sulfide. Le meilleur procédé pour l'obtenir sous forme solide est de mêler de l'alcool à une dissolution un peu concentrée de sulfomolybdate ammonique, le sel se précipite alors sous forme d'une poudre rouge-cinabre. Si le mélange a lieu à chaud, le sel cristallise, par le refroidissement, en écailles

rouges de cinabre. A l'air, il devient d'un brun foncé, quand l'alcool en est égoutté. Si l'on abandonne la dissolution aqueuse à l'évaporation spontanée, il se dépose, sur les bords de la liqueur, des cristaux qui réfléchissent une lumière verte; mais la majeure partie de la dissolution se dessèche dans le milieu, en une masse d'un gris noirâtre, brillante, non cristalline, qui se dissout assez bien dans l'eau, et consiste principalement en un sel sursaturé de sulfide molybdique. Le sel neutre et le sel sursaturé sont très-peu solubles dans l'alcool.

Hypersulfomolybdate ammonique. On l'obtient en versant du sulfhydrate ammonique sur l'hypersulfide molybdique encore humide; ce dernier se réduit en une poudre jaune, qui devient d'un rouge foncé en se desséchant, probablement par la perte d'une portion de sulfobase. Cette combinaison se forme encore plus facilement lorsque le sulfhydrate ammonique a été préalablement mêlé avec un peu d'ammoniaque caustique; elle est insoluble dans la liqueur alcaline, colore en jaune l'eau de lavage, et se dissout dans l'eau bouillante.

Sulfotungstate ammonique. La meilleure manière de l'obtenir est de décomposer par le sulfide hydrique une dissolution concentrée de l'oxisel correspondant; le sulfosel qui vient de se former, se dépose peu à peu en cristaux d'un rouge clair, qui ressemblent par leur aspect au sel potassique. Ce sel décrépite fortement quand on le chauffe, donne un peu d'eau et de sulfure d'ammonium, et laisse du sulfure tungstique gris et brillant, qui conserve la forme des morceaux cristallins décrépités. Il se dissout beaucoup mieux dans de l'eau pure que dans de l'eau qui contient déja un autre sel. La dissolution est peu décomposée par l'évaporation spontanée, et ne produit point de sel double avec le nitrate ammonique.

La liqueur d'où le sulfotungstate ammonique a cristallisé, pendant l'action du sulfide hydrique, donne par l'évaporation spontanée un sel jaune, cristallisé en tables carrées, qui ressemble parfaitement à la modification correspondante du sel potassique. De même que le sel

précédent, il laisse du sulfure tungstique quand on le soumet à la distillation sèche, et donne de l'eau avec un peu de sulfure ammonique.

Sulfotellurate triammonique. Ce sel est produit quand on décompose l'oxisel correspondant par le gaz sulfide hydrique. La dissolution doit être évaporée dans le vide, sur de la potasse caustique. Le sel ammonique cristallise, comme le sel potassique, en prismes d'un jaune clair. Une petite portion de la base se volatilise; mais, dès que l'espace en est rempli, la dissolution n'abandonne plus que de l'eau.

V. *Sels de barium.*

Ces sels se distinguent par leur saveur désagréable, à la fois salée et amère. Leur propriété caractéristique est de donner, par l'acide sulfurique et les sulfates, un précipité blanc, entièrement insoluble dans les acides nitrique et hydrochlorique. Plusieurs sels de barium sont vénéneux.

A. *Sels haloïdes de barium.*

Chlorure barytique (muriate de baryte). On le prépare à l'aide du sulfate barytique, qu'on réduit par le charbon à l'état de sulfure de barium, ou qu'on calcine avec du carbonate potassique. On dissout dans l'acide hydrochlorique le sulfure de barium, qu'on obtient par le premier moyen, ou le carbonate barytique qu'on obtient par le second; la dissolution est filtrée, puis évaporée jusqu'à siccité, et la masse qui reste est fortement calcinée dans un vase ouvert; par ce moyen, les sels étrangers, qui consistent principalement en sels de fer, sont détruits. On redissout le sel, et on le fait cristalliser. D'après Buchholz, on obtient aussi du chlorure barytique en faisant fondre du sulfate barytique naturel, réduit en poudre fine par la lévigation, avec la moitié de son poids de chlorure calcique préalablement calciné; la masse fondue est ensuite pulvérisée et traitée par l'eau bouillante; en filtrant la liqueur rapidement, le sulfate calcique reste, et le chlorure barytique passe

à travers le filtre; mais si on laisse les deux sels assez long-temps en contact pour que le gypse attire de l'eau de cristallisation, ils se décomposent. Le chlorure barytique cristallise en feuilles ou en tables; sa saveur est âcre et désagréable; il ne s'altère pas à l'air, et quand on le calcine il perd son eau de cristallisation, sans éprouver d'autre changement. Le sel cristallisé contient 14,75 pour cent d'eau de cristallisation. 100 parties d'eau à zéro en dissolvent 32,62 de chlorure barytique anhydre, et pour chaque degré au-dessus, 0,2711 partie. Quant au sel cristallisé, 100 parties d'eau en dissolvent 43,5 à 15°, et 78 parties à 105°,5, point d'ébullition de la dissolution saturée. Le chlorure barytique se dissout moins bien dans l'eau mêlée avec de l'acide hydrochlorique, et il est insoluble dans l'acide hydrochlorique concentré, par lequel on peut le précipiter en assez grande quantité de sa dissolution aqueuse. Il est soluble dans l'esprit de vin, mais l'alcool anhydre n'en dissout que $\frac{1}{400}$ de son poids. Si l'on introduit de la baryte caustique dans du gaz acide hydrochlorique, la terre devient incandescente, et paraît brûler pendant que le chlore de l'acide se combine avec le barium et son hydrogène avec l'oxigène de la terre, pour produire de l'eau qui se condense sur la paroi interne du vase dans lequel on fait l'expérience.

Bromure barytique. Il forme de petits amas cristallins, qui sont d'un blanc de lait, et qui ont la forme de choux-fleurs; ils ne ressemblent nullement aux cristaux du chlorure. Le bromure barytique est très-soluble dans l'eau, et, d'après Hunefeld, il se dissout aussi dans l'alcool concentré, ce qui permet de le séparer du chlorure.

Iodure barytique. Ce sel est très-soluble dans l'eau, et cristallise en petites aiguilles, qui s'humectent légèrement à l'air. Quand on l'expose à l'air libre, une portion de l'iode se volatilise, il se forme du carbonate barytique et du suriodure de barium brun, qui colore en brun l'eau dans laquelle on le dissout. Ce changement s'opère plus promptement quand on soumet ce sel à une légère calcination au contact de l'air; en vases clos,

il n'éprouve aucune altération. Introduite dans du gaz acide hydriodique, la baryte s'échauffe jusqu'au rouge, avec formation d'eau et d'iodure barytique.

Fluorure barytique. Le meilleur moyen pour le préparer est de faire digérer du carbonate barytique, récemment précipité, bien lavé et encore humide, avec un excès d'acide hydrofluorique; l'acide carbonique se dégage, et il reste du fluorure barytique sous forme d'une poudre blanche. L'acide retient en dissolution une petite quantité du sel, qui se dépose pendant l'évaporation, et offre de légères traces de cristallisation. Il se dissout, jusqu'à un certain point, dans l'eau, et quand on le lave, la quantité de sel recueillie sur le filtre diminue de plus en plus. Si l'on évapore les eaux de lavage, le fluorure barytique se dépose, sous forme d'une croûte à grains fins, au fond du vase et à la surface du liquide. Le fluorure barytique n'est pas décomposé par la chaleur rouge, il ne se combine, ni avec de la base ni avec de l'acide en excès. Quand du fluorure barytique sec s'échauffe, lorsqu'on verse dessus de l'acide hydrofluorique, cela tient à la présence d'une certaine quantité d'acide silicique, qui est alors décomposé par l'acide hydrofluorique. Le fluorure barytique se dissout dans l'acide nitrique et dans l'acide hydrochlorique.

Chlorure barytique et fluorure barytique. Ils forment ensemble un sel double, peu soluble, qui prend naissance, quand on mêle du florure sodique ou potassique avec du chlorure barytique, ou quand on dissout le fluorure barytique dans l'acide hydrochlorique, et qu'on précipite la dissolution par l'ammoniaque caustique. Ce sel double est beaucoup plus soluble que le fluorure barytique; quand on évapore la dissolution, il se dépose en cristaux grenus. L'eau le décompose jusqu'à un certain point, car, quand on le lave pendant longtemps sur un filtre, la dissolution se charge d'un sel dans lequel le chlorure barytique prédomine, tandis que celui qui reste sur le filtre contient une plus grande proportion de fluorure. Dans le sel double, le barium est partagé également entre le fluor et le chlore.

Fluorure borico-barytique. Pour le préparer, on ajoute à de l'acide hydrofluoborique étendu, du carbonate barytique, jusqu'à ce que celui-ci cesse de se dissoudre complètement. Si l'on en met une quantité plus grande, le sel formé se décompose en fluorure barytique et en acide borique. Pendant l'évaporation de la liqueur, il cristallise d'abord un peu d'acide borique, qui se trouve ordinairement comme impureté dans l'acide hydrofluoborique, et quand la dissolution est arrivée jusqu'à consistance de sirop, le sel cristallise. Par le refroidissement, il forme de longues aiguilles; mais quand on continue l'évaporation, en exposant la liqueur dans un endroit chaud, il cristallise en prismes plats, rectangulaires, à quatre pans, dans lesquels les faces plus larges affectent assez souvent la même forme d'escaliers que les cristaux de sel marin. Les réactions de ce sel sont acides; mais sa saveur, au lieu d'être acide, est la même que celle desautres sels barytiques. A 40°, il s'effleurit à la surface, et devient opaque; à l'air humide il est déliquescent. Il se dissout dans l'eau, sans la troubler. L'alcool le décompose; il dissout un sel acide, et laisse une combinaison blanche, pulvérulente, dont la composition n'est pas encore connue. Quand on le chauffe jusqu'au rouge, il se décompose, donne du fluoride borique, d'abord sous forme liquide, puis à l'état de gaz, et laisse du fluorure barytique. Le sel cristallisé renferme 10,34 pour cent d'eau, dont l'oxigène est double de celui qui serait nécessaire pour transformer le barium en baryte.

Fluorure silicico-barytique. Le meilleur moyen pour l'obtenir est de mêler une dissolution de chlorure barytique avec de l'acide hydrofluosilicique. La liqueur ne se trouble pas de suite, mais au bout de quelque temps le fluorure silicico-barytique se précipite sous forme de petits cristaux microscopiques. Ce sel est si peu soluble, que presque tout le barium se trouve précipité, et qu'il n'en reste que très-peu en dissolution dans l'acide hydrochlorique libre, qui n'augmente pas sensiblement la

solubilité du sel. Si l'on mêle les deux dissolutions pendant qu'elles bouillent, et qu'on laisse lentement refroidir la liqueur, les cristaux qu'on obtient sont un peu plus grands, quoique toujours microscopiques. Ils forment des prismes terminés par des sommets très-longs. L'eau bouillante dissout une très-petite quantité de ce sel, qui cristallise en aiguilles déliées, quand on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Il ne contient point d'eau de cristallisation, et se décompose facilement, quand on le chauffe jusqu'au rouge, en donnant naissance à du gaz fluoride silicique et à du fluorure barytique.

Cyanure barytique. On le prépare en calcinant du cyanure ferroso-barytique dans une cornue; le cyanure ferreux est décomposé, tandis que le cyanure barytique se conserve sans altération. On l'obtient aussi en saturant l'acide hydrocyanique par la baryte. Ce sel est peu soluble dans l'eau; il réagit à la manière des alcalis, et la dissolution se couvre d'une pellicule de carbonate barytique, résultant de la décomposition qu'il éprouve par l'acide carbonique de l'air.

Sulfocyanure barytique. Il se forme, quand on chauffe le cyanure ferroso-barytique avec du soufre. Ce sel est très-soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles brillantes, et s'humecte un peu à l'air.

B. *Oxisels de barium.*

Sulfate barytique. La nature nous l'offre à l'état cristallisé; les minéralogistes le désignent par le nom de *spath pesant*. Obtenu par des moyens chimiques, il se présente ordinairement sous forme d'une poudre blanche. La pesanteur spécifique du sulfate naturel est de 4 à 4,47. Ce sel est insoluble dans l'eau, même quand celle-ci contient un acide; mais il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant. Il cristallise en aiguilles quand on laisse refroidir cette dissolution, et lorsqu'on ajoute de l'eau à cette dernière, il se précipite en tota-

lité. Exposé à une violente chaleur rouge blanc, le sulfate barytique se fond en un émail blanc, et quand on le calcine avec du charbon, il est réduit à l'état de sulfure de barium. Les carbonates alcalins ne le décomposent qu'incomplètement, soit par la voie humide, soit par la voie sèche. Dans les analyses chimiques, on se sert souvent des sels barytiques pour évaluer la quantité d'acide sulfurique contenue dans une liqueur. Dans ce cas, il arrive assez souvent que le sulfate barytique précipité ne se dépose pas, et qu'il passe à travers le filtre quand on essaie de filtrer la liqueur. C'est ce qui a principalement lieu quand on le précipite d'une dissolution neutre à un certain degré de concentration ; mais cela n'arrive jamais quand la liqueur est très-étendue, ou acide, ou qu'elle est très-concentrée. La présence d'un sel sodique contribue beaucoup à faire naître cet inconvénient. Une fois que le sulfate barytique est dans cet état, il est impossible d'y remédier, ni en y ajoutant un acide, ni en évaporant la dissolution jusqu'à siccité, et reprenant la masse par l'eau. L'acide fait bien coaguler le mélange, mais dès qu'on se met à laver le précipité, il passe à travers le filtre.

Sulfate double barytique et sodique. D'après Berthier, on l'obtient en mêlant les deux sels dans la proportion où tous les deux contiennent la même quantité d'acide, et faisant fondre le mélange à la chaleur du rouge blanc. Les sels se combinent alors, et fondent en un liquide transparent qui donne, en se figeant, une masse cristalline opaque. D'après le même chimiste, on obtient une combinaison analogue quand on mêle du sulfate barytique avec du carbonate sodique, ou du carbonate barytique avec du sulfate sodique, dans la proportion où les bases contiennent la même quantité d'oxigène, et qu'on expose le mélange à l'action du feu, de manière à le faire fondre. Après le refroidissement, ces combinaisons sont dures comme des pierres, opaques, d'un blanc nacré, et leur cassure est peu cristalline.

Hyposulfate barytique. La manière de le préparer a

déja été indiquée page 22 du second volume. D'après Heeren, le sel peut contenir deux proportions d'eau de cristallisation. Quand on abandonne sa dissolution à l'évaporation spontanée, elle donne des prismes à quatre pans, terminés par des sommets à quatre faces, qui contiennent 19,48 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui de la baryte comme 4 : 1. Ces cristaux s'effleurissent à l'air, en perdant la moitié de leur eau, sans se réduire en poudre ni changer de forme. Si au contraire le sel cristallise par refroidissement, il forme des prismes quadrilatères presque droits, qui sont inaltérables à l'air, et se dissolvent dans 1,1 partie d'eau bouillante et dans 4,04 parties d'eau à 18°. Ils contiennent 10 $\frac{1}{3}$ pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la terre comme 2 : 1. Quand on chauffe l'hyposulfate barytique, il décrépite, donne de l'eau et de l'acide sulfureux, et laisse une quantité de sulfate barytique égale à 0,701 du poids du sel employé. Quand on prépare ce sel, on est souvent obligé d'employer de grandes quantités d'hydrate barytique, pour décomposer le sulfate manganeux qui se forme par l'oxidation de l'acide sulfureux aux dépens de l'hydrate manganique. Ce dernier, qu'on trouve toujours mêlé avec le peroxide de manganèse naturel, pouvant être décomposé par la digestion avec de l'acide nitrique concentré, il convient de réduire le peroxide de manganèse en poudre fine, par la lévigation, de le traiter ensuite par l'acide nitrique concentré, et de le laver avec soin avant de s'en servir pour saturer l'acide sulfureux ; par ce moyen, on peut prévenir, à moins de frais, la présence de l'acide sulfurique dans la dissolution de l'hyposulfate manganeux.

Sulfite barytique. Ce sel est insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide sulfureux, et cristallise par une lente évaporation.

Hyposulfite barytique. C'est un sel très-peu soluble dans l'eau, qu'on obtient quand on ajoute de l'acide sulfureux à une dissolution de sulfure de barium, ou qu'on expose cette dernière à l'air, où le sulfure s'oxide

peu à peu. Le sel cristallise en aiguilles transparentes.

Nitrate barytique. Il cristallise en octaëdres qui ne contiennent point d'eau de cristallisation, mais qui décrépitent fortement quand on les chauffe, et ne cessent de petiller que quand ils sont totalement réduits en poudre. Ce sel ne s'altère pas à l'air; 100 parties d'eau en dissolvent 5 parties à zéro, 8 parties à 15°, 17 à 49°, et 29,6 à 56°. La dissolution saturée à 101°,6, qui est son point d'ébullition, contient 35,9 parties de nitrate barytique. L'eau mêlée d'acide nitrique dissout beaucoup moins de ce sel; de sorte qu'une dissolution neutre, qui ne donne plus de cristaux, en fournit encore quand on y ajoute de l'acide nitrique. Le nitrate barytique est tellement insoluble dans l'acide nitrique, que ce dernier ne dissout pas le carbonate barytique quand il n'est pas étendu de beaucoup d'eau. Il est insoluble dans l'alcool. Calciné dans une cornue de porcelaine, il donne de la baryte pure; chauffé jusqu'au rouge dans un creuset de platine, il laisse de la baryte contenant beaucoup d'oxide platinique.

Phosphate barytique. 1° *Phosphate neutre.* On l'obtient en mêlant le chlorure barytique avec un phosphate neutre. Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans les acides hydrochlorique et nitrique. L'acide sulfurique en sépare l'acide phosphorique à l'état de pureté.

2° *Biphosphate barytique.* Si l'on fait digérer une dissolution d'acide phosphorique avec du phosphate barytique neutre, ce dernier se dissout et, en évaporant la dissolution, on obtient un sel en cristaux blancs, qu'on retire de la liqueur et qu'on sèche sur du papier joseph. L'eau-mère, qui a ordinairement la consistance d'un sirop, est de l'acide phosphorique presque exempt de baryte. Ce sel est inaltérable à l'air; sa saveur est légèrement acide, et tient en même temps beaucoup de celle des autres sels barytiques; il rougit le papier de tournesol, et se décompose quand on le met en contact avec de l'eau, qui dissout l'excès d'acide avec une pe-

tite portion de baryte, et laisse du phosphate barytique neutre. Exposé à une haute température, il entre en fusion, se tuméfie et laisse une masse spongieuse qui ressemble à l'alun calciné; par cette calcination, le sel perd 11 pour cent de son poids d'eau, dont l'oxigène est double de celui de la baryte contenue dans ce sel.

3° *Surphosphate barytique intermédiaire* (phosphate à 1 $\frac{1}{3}$ d'acide). Si l'on ajoute de l'alcool à la dissolution acide du sel précédent, dans l'acide phosphorique, avant qu'on la mette cristalliser, il se forme un précipité blanc, volumineux, qui, après avoir été lavé à l'alcool, constitue un sursel particulier, dans lequel l'acide est combiné avec une fois et demie autant de base que dans le sel précédent. Après le lavage, il forme une légère poudre blanche, qui se gonfle au feu, quoique moins que le sel précédent, et laisse une poudre grise spongieuse. Il contient une quantité d'eau qui n'a pas encore été déterminée.

4° *Sousphosphate barytique intermédiaire* (phosphate à $\frac{4}{5}$ d'acide). On l'obtient quand on décompose un des sels précédens par l'ammoniaque. Il se présente sous forme d'une poudre blanche qui n'attire point l'acide carbonique de l'air. L'oxigène de l'acide y est à celui de la base comme 2 : 1.

Phosphate et nitrate barytiques. Ils forment un sel double, qu'on obtient en mêlant les dissolutions de nitrate barytique et de phosphate ammonique. Il se précipite sous forme d'une masse gélatineuse, très-difficile à laver et qu'on doit exprimer. Quand on le fait bouillir, il se décompose en nitrate qui se dissout, et en phosphate qui reste.

Phosphite barytique. 1° *Phosphite neutre.* On l'obtient en mêlant le chlorure barytique avec du phosphite alcalin. La liqueur ne se trouble pas de suite, mais, au bout d'un jour ou de deux, elle dépose sur la paroi interne du vase une croûte demi-cristalline, qui s'effleurit à l'air sec. Ce sel contient 7,94 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est égal à

celui de la baryte. Par la calcination, il est converti en phosphate neutre.

2° *Biphosphite barytique.* On l'obtient en dissolvant le sel précédent dans l'acide phosphoreux, et évaporant la dissolution à une douce chaleur. Il forme une masse sirupeuse, qui cristallise difficilement. Si l'on chauffe une dissolution du sel cristallisé, il se décompose ; une partie du sel se précipite, à l'état neutre, en paillettes nacrées, et il reste dans la liqueur un sel plus acide encore.

Hypophosphite barytique. Ce sel se forme quand on fait bouillir du phosphore avec de l'hydrate barytique, ou qu'on fait digérer du phosphure de barium avec de l'eau, et qu'on filtre la dissolution. Ce sel est si soluble dans l'eau, qu'il est difficile de l'avoir cristallisé, et sous forme sèche il se liquéfie de suite à l'air. Les cristaux sont à rayons déliés, nacrés et flexibles. Quand on les chauffe ils décrépitent. Ils renferment 14,43 pour cent d'eau. En séchant dans le vide une dissolution de ce sel, il retient environ 22 pour cent d'eau, qui ne se vaporise plus, sans que pourtant le sel soit humide. Quand on chauffe ce sel sec dans un vase distillatoire, il ne donne point d'eau, mais seulement du gaz phosphure d'hydrogène, et laisse du phosphate barytique.

Chlorate barytique. On l'obtient en saturant l'acide chlorique (préparé à l'aide du chlorate potassique et de l'acide hydrofluosilicique) par l'hydrate barytique, et évaporant la dissolution jusqu'au point de cristallisation. Le sel affecte la forme de prismes, se dissout dans quatre parties d'eau froide et dans moins d'eau bouillante. Il contient six pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est égal à celui de la baryte. Chenevix, qui le premier a préparé ce sel, faisait arriver du gaz chlore dans un mélange d'eau et d'hydrate barytique. Comme le chlorure et le chlorate barytiques ont la même solubilité, d'où il résulte qu'on ne peut les séparer par la cristallisation, il faisait bouillir le mélange avec du phosphate argentique et de l'acide acétique, (la présence de cet acide est nécessaire, parce que le phosphate argentique contient un excès de base); par ce moyen, le chlorure ba-

rytique fut décomposé en chlorure argentique et en phosphate barytique, sels qui se précipitent. Il est arrivé à Vauquelin qu'en répétant cette expérience, et faisant bouillir le mélange dans un creuset de platine, il y eut une explosion terrible, et le creuset fut entièrement détruit; heureusement il n'y eut personne de blessé. Il est probable que la masse précipitée pâteuse avait commencé à se dessécher au fond du creuset, et que l'explosion provenait de l'action qu'exerçait l'acétate sec sur le chlorate; car il est impossible que la masse ait fait explosion pendant qu'elle était liquide.

Iodate barytique. C'est une poudre blanche, peu soluble, qu'on obtient en dissolvant de l'iode dans l'eau de baryte, et qui devient, par la dessiccation, farineuse comme du carbonate calcique. Le sel contient de l'eau de cristallisation, ne fond pas sur les charbons ardens, mais devient un peu phosphorescent; comme il ne fond pas, il détone imparfaitement. A la distillation, il donne du gaz oxigène et de l'iode, en laissant de la baryte.

Carbonate barytique. 1° *Carbonate neutre.* On le rencontre dans le règne minéral; les minéralogistes lui ont donné le nom de *witherite.* Tel qu'on l'obtient par la précipitation, à l'aide d'un carbonate alcalin, il forme une poudre blanche, très-peu soluble dans l'eau; une partie en exige pour se dissoudre 4300 d'eau froide, et 2300 d'eau bouillante. Il est entièrement insoluble dans une liqueur chargée de sel. Il retient son acide carbonique à la plus forte chaleur. Le carbonate barytique sert souvent dans l'analyse des minéraux alcalifères; pour cet usage, il faut le préparer à l'aide d'un nitrate barytique qui a subi plusieurs cristallisations, et qu'on précipite ensuite par le carbonate ammonique. Quand, au moyen du chlorure barytique, on a précipité l'acide sulfurique contenu dans une liqueur, et qu'on veut que les sels restans soient exempts de baryte, il faut évaporer la liqueur à siccité, verser sur la masse saline une dissolution de carbonate ammonique, qui dissout les sels et donne naissance à du carbonate barytique insoluble.

2° *Bicarbonate barytique.* On l'obtient en faisant arriver de l'acide carbonique dans un mélange d'eau et de sel neutre ; ce dernier devient soluble, en passant à l'état de bicarbonate, lequel ne peut être obtenu sous forme solide.

3° *Sesquicarbonate barytique.* Il prend naissance quand on précipite un sel barytique par le sesquicarbonate potassique ou sodique. Il est beaucoup plus soluble que le sel neutre et perd, par la calcination, un tiers de son acide carbonique.

Le carbonate barytique et le chlorure sodique, le carbonate barytique et le chlorure barytique, même le carbonate barytique et le sulfate sodique, mêlés dans les proportions dans lesquelles les bases contiennent les mêmes quantités d'oxigène, se combinent facilement par la fusion, suivant les expériences de Berthier, et donnent, après la solidification, des masses blanches, demi-transparentes, qui offrent quelques traces de cristallisation et dont la cassure est écailleuse.

Oxalate barytique. On obtient le sel *neutre* en précipitant un sel barytique par un oxalate neutre. Il est presque insoluble dans l'eau. On prépare le sel *acide*, en faisant dissoudre le précédent dans l'acide oxalique et évaporant la dissolution jusqu'au point de cristallisation. Quand on fait bouillir les cristaux dans l'eau, ils sont décomposés, il se précipite du sel neutre, et il se forme une dissolution de sursel dans de l'acide libre.

Borate barytique. C'est une poudre blanche, très-peu soluble, qui se fond, et se vitrifie à la chaleur rouge. L'acide carbonique précipite de la dissolution du carbonate barytique.

Silicate barytique. Il n'a pas été suffisamment examiné. Les combinaisons de l'acide silicique avec la baryte fondent difficilement, et sont opaques après le refroidissement. Le composé qu'on obtient par la fusion du mélange des deux corps, est décomposé par l'acide hydrochlorique, quand il contient une quantité de baryte qui excède le double du poids de l'acide silicique.

Acétate barytique. Il cristallise à 15°, et même au-dessus, en prismes qui s'effleurissent à l'air, mais conservent leur forme. Ils contiennent 6,6 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est égal à celui de la base. Quand on fait cristalliser ce sel au-dessous de 15°, il renferme, d'après Mitscherlich, 17,5 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la base comme 3 : 1. Les cristaux ressemblent à ceux de l'acétate plombique et s'effleurissent à l'air sec. L'acétate barytique se dissout dans 1,75 parties d'eau froide et 1,03 d'eau bouillante. 100 parties d'alcool froid en dissolvent une partie, et 100 d'alcool bouillant une partie et demie.

Tartrate barytique. Il est peu soluble dans l'eau; un excès d'acide le rend un peu plus soluble.

Tartrate sodico-barytique. On l'obtient en précipitant une dissolution de tartrate sodico-potassique par du chlorure barytique. Le sel double précipité est très-peu soluble dans l'eau.

Pyrotartrate barytique. Il est peu soluble et se dépose, par l'évaporation de la liqueur, sous forme pulvérulente.

Citrate barytique. Il est peu soluble. Le sel acide se dissout dans l'eau, et a beaucoup de tendance à s'effleurir.

Malate barytique. Il est soluble et gommeux, soit à l'état neutre, soit avec excès d'acide. Le soussel est insoluble.

Pyromalate barytique. Il est peu soluble. Si l'on ajoute du chlorure barytique au pyromalate potassique, le pyromalate barytique se précipite d'abord, mais ensuite il se redissout et cristallise sur les parois du verre en paillettes d'un blanc argentin.

Benzoate barytique. Il forme des cristaux aciculaires, ne s'altère pas à l'air, et se dissout lentement dans l'eau.

Gallate barytique. Il est soluble dans l'eau, et devient, en peu de temps, vert comme la plupart des gallates.

Mucate barytique. Il est insoluble.

Pyromucate barytique. Il est peu soluble, forme de petits cristaux inaltérables à l'air, qui sont un peu plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, et qui ne se dissolvent pas dans l'alcool

Succinate barytique. Il est peu soluble.

Formiate barytique. Il cristallise en prismes brillans, qui s'effleurissent à l'air chaud et se dissolvent dans quatre parties d'eau froide.

Cyanite barytique. On obtient ce sel quand on fait arriver du gaz cyanogène dans de l'hydrate barytique délayé dans l'eau; il se forme en même temps du cyanure barytique, que l'on décompose ensuite par un courant de gaz acide carbonique. On filtre la liqueur, pour la séparer du carbonate barytique, on la concentre par l'évaporation, et on y ajoute de l'alcool qui précipite le cyanite barytique sous forme de petits cristaux prismatiques. La dissolution de ce sel est décomposée par l'évaporation, en carbonate barytique et en ammoniaque.

Séléniate barytique. Il n'est pas plus soluble dans l'eau que le sulfate. L'acide sulfurique ne le décompose pas complètement. L'acide hydrochlorique le transforme, à l'aide de l'ébullition, en sélénite barytique, qui est décomposé par l'acide sulfurique.

Sélénite barytique. 1° *Sélénite neutre.* C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau, qui est sans action sur la couleur du papier de tournesol rougi, et qui se dissout dans les acides sélénieux, hydrochlorique et nitrique. Le sel ne fond pas à la température à laquelle le verre entre en fusion, et il ne paraît pas contenir de l'eau combinée.

2° *Bisélénite barytique.* On l'obtient en dissolvant du carbonate barytique dans l'acide sélénieux, tant qu'il se produit de l'effervescence. Quand on évapore la dissolution, le sel cristallise en petits grains ronds, qui sont composés de rayons concentriques, et dont la surface est quelquefois polie. Quand la dissolution ne renferme pas le moindre excès d'acide, à l'exception de celui qui entre dans la composition du bisélénite, on obtient, par

l'évaporation spontanée, une masse saline, grenue, confuse, d'un blanc d'émail, qui se redissout très-lentement dans l'eau. En ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution de ce sel, on obtient un précipité de sélénite neutre.

Arséniate barytique. On l'obtient en versant goutte à goutte une dissolution d'arséniate sodique cristallisé dans une dissolution de chlorure barytique. Le précipité qui se forme d'abord, disparaît; mais bientôt la combinaison neutre se précipite sous forme d'une masse cristalline, écailleuse. Ce sel est peu soluble; cependant, quand on le lave pendant long-temps, il se dissout sensiblement, ce qui tient à ce que l'eau le décompose en sel acide qui se dissout, et en soussel qui reste. Il contient de l'eau dont l'oxigène est double de celui de la base, et dont la quantité s'élève à 0,1182 du poids du sel. Si au lieu de verser la dissolution du sel sodique dans celle du chlorure barytique, on fait le mélange en sens inverse, il se forme dans la liqueur du surarséniate barytique, et on obtient un mélange de sousarséniate barytique et d'arséniate neutre.

Biarséniate barytique. On le prépare en saturant de baryte l'acide arsenique, jusqu'à ce qu'on voie paraître un précipité. On peut obtenir ce sel sous forme cristalline et il se dissout facilement dans l'eau.

Si l'on traite l'arséniate barytique par l'ammoniaque caustique, on obtient du *sousarséniate intermédiaire* (à $\frac{4}{5}$ d'acide), qui est insoluble dans l'eau et n'attire point l'acide carbonique de l'air. Dans ce sel, l'acide arsenique est combiné avec une fois et un quart autant de base que dans le sel neutre.

Arsénite barytique. C'est une poudre blanche, légèrement soluble dans l'eau.

Chromate barytique. Il forme une poudre jaune, insoluble dans l'eau, qui se dissout tant dans l'acide chromique que dans l'acide nitrique.

Molybdate barytique. Il se précipite en flocons blancs, qui ne tardent pas à se réduire en une poudre farineuse, blanche. Par la calcination, il devient bleu. Il se dissout

dans les acides nitrique et hydrochlorique, et se dépose sous forme d'une croûte cristalline quand ces acides se vaporisent lentement.

Tungstate barytique. Poudre blanche insoluble dans l'eau.

Antimoniate barytique. Ce sel se dissout en petite quantité dans l'eau. Il se précipite sous forme d'une masse blanche, non cristalline, qui n'est pas altérée à l'air, et que l'acide carbonique ne décompose pas.

Antimonite barytique. Il se dissout difficilement dans l'eau. On l'obtient cristallisé en aiguilles quand on ajoute une dissolution étendue et bouillante d'antimonite potassique, par très-petites portions, par exemple telle qu'elle passe à travers le filtre, à une dissolution également bouillante et non concentrée de chlorure barytique; ordinairement l'antimonite cristallise alors, sur le tube de l'entonnoir, en aiguilles plates, d'un éclat argentin, et inaltérables à l'air. Les acides s'emparent de la base de ce sel et laissent l'acide antimonieux en non solution.

Tantalate barytique. Il est produit quand on fait digérer un mélange de chlorure barytique et d'ammoniaque avec de l'acide tantalique aqueux. C'est une poudre blanche, insoluble.

Manganate barytique. On le prépare en calcinant le nitrate barytique avec de l'oxide manganique. Il forme une poudre d'un vert foncé, qui est insoluble dans l'eau. Ce manganate contient un excès de base, et ne peut être obtenu à l'état neutre, car l'acide manganique est sans action sur lui.

C. *Sulfosels de barium.*

Sulfhydrate barytique. Il est très-soluble dans l'eau; quand on évapore sa dissolution dans le vide, il cristallise en prismes incolores à quatre pans. Il est très-peu soluble dans l'alcool, de sorte qu'on peut faire cristalliser une dissolution aqueuse, en y ajoutant de l'alcool. Les cristaux de ce sel contiennent de l'eau de cristallisation; quand on les distille, ils abandonnent cette eau et

deviennent blancs. Au rouge naissant, ils perdent aussi le sulfide hydrique, et il reste une masse fondue d'un jaune foncé, qui devient blanche par le refroidissement. C'est du sulfure barytique. Le sulfhydrate s'effleurit à l'air, en passant à l'état d'hyposulfite et de sulfite.

Sulfocarbonate barytique. Il est peu soluble dans l'eau. Le sulfure barytique cristallisé se combine très-promptement avec le sulfide carbonique, et donne un sel non cristallisé, jaune-citrin, qui recouvre la paroi interne du vase et s'en détache facilement. La liqueur qui surnage ce dépôt est d'un jaune orangé. Le sel jaune se dissout aussi en jaune orangé dans l'eau. Si l'on verse sur ce sel une grande quantité d'eau à la fois, celle-ci prend une légère teinte rouge, coloration qui paraît provenir de l'action qu'exerce l'air contenu dans l'eau. La dissolution prend ensuite la couleur orangée ordinaire. Si on l'évapore dans le vide, elle laisse de petits cristaux transparens, d'un jaune pâle. Si l'on fait tomber une goutte d'eau sur ce sel sec, il devient rouge au bout de quelques minutes; cette nuance disparaît par la dessiccation, et le sel est alors d'un jaune plus pâle.

Sulfocyanhydrate barytique. On le prépare de la même manière que le sel potassique, en remplaçant l'hydrate potassique par l'eau de baryte. Dans le vide, il se dessèche en une masse saline.

Sulfarséniate barytique. 1° Le sel *neutre* se dissout dans l'eau en toutes proportions, et se réduit par la dessiccation en une masse fendillée, d'un jaune citron, qui se redissout complètement dans l'eau. Si l'on dessèche ce sel, de manière à chasser toute l'eau, il reprend à l'air la quantité d'eau avec laquelle il peut se combiner, et en même temps se gonfle un peu et se réduit en poudre.

2° *Sulfarséniate sesquibarytique.* Il ressemble tout-à-fait au sel neutre. On l'obtient en chauffant ce dernier jusqu'au rouge dans un vase distillatoire; du soufre et du sulfide arsénieux se subliment, et il reste une masse fondue qui est brune après le refroidissement; cette masse se dissout facilement dans l'eau, en laissant une

substance brune, et formant une dissolution qui se dessèche en une masse non cristalline, d'un jaune citron. On obtient le même sel, quand on mêlé le sulfarséniate neutre avec une dissolution de sulfure de barium. Une semblable dissolution, ayant été évaporée dans le vide, se congela. On la laissa dans le vide jusqu'à ce que toute la glace fût évaporée, après quoi on obtint le sel sous forme de paillettes non cristallines, qui étaient transparentes, extrêmement fines, légères et volumineuses. Si l'on ajoute de l'alcool au sel neutre, il se précipite une masse blanche, caséeuse, très-soluble dans l'eau, et qui paraît être le même sel contenant de l'eau en combinaison.

3° *Bisulfarséniate barytique.* Il reste en dissolution dans l'alcool qui donne, par l'évaporation, une poudre jaune, et laisse à la fin le sel neutre d'un jaune citron pur, ce qui prouve que le sulfide arsénique n'a pas été décomposé. La poudre jaune est insoluble dans l'eau; les acides la décomposent avec dégagement de gaz sulfide hydrique; elle paraît être un *sésulfarséniate.*

Sulfarsénite barytique. Il forme un liquide presque incolore, qui se dessèche en une masse gommeuse, laquelle est d'une belle couleur rouge brunâtre quand elle est bien sèche. Il se redissout complètement dans l'eau, sans colorer celle-ci. L'alcool précipite de cette dissolution un soussel en flocons cristallins. On peut aussi préparer ce sel en faisant digérer le sulfide arsénieux avec un excès de sulfure barytique. Il est peu soluble dans l'eau, et quand on évapore la dissolution à l'air libre, elle laisse déposer des flocons blancs de soussel mêlés avec des cristaux transparens et microscopiques de sulfate barytique.

Hyposulfarsénite barytique. Poudre brun-rougeâtre, insoluble dans l'eau.

Sulfomolybdate barytique. On le prépare en faisant bouillir le sulfure barytique avec un excès de sulfide molybdique pur. En filtrant la dissolution bouillante, et la recevant dans un vase préalablement chauffé, elle donne par le refroidissement une foule de petits cristaux bril-

lans, d'un jaune orangé. Recueillis sur du papier, ces cristaux se réduisent en une poudre farineuse, brillante, d'un jaune orangé; exposés à une douce chaleur, ils perdent de l'eau et deviennent rouges. L'acide hydrochlorique concentré ne les décompose pas à froid; l'acide étendu les attaque plus facilement. Ce sel est du *trisulfomolybdate barytique*. La dissolution de laquelle ces cristaux se sont déposés, donne, par l'évaporation, encore une petite quantité du même sel, et se dessèche ensuite en une masse translucide, fendillée, nullement cristalline, et d'un rouge foncé, qui est la combinaison *neutre*.

Hypersulfomolybdate barytique. Il est insoluble dans l'eau, et se précipite quand on mêle une dissolution du sel potassique avec du chlorure barytique. Le précipité est d'un jaune orangé tirant sur le rouge. Il ne se dissout pas dans l'eau bouillante, mais devient d'un rouge cinabre par l'ébullition et se dépose difficilement au fond du vase. Dans cet état, il n'est pas altéré par l'acide hydrochlorique étendu.

Sulfotungstate barytique. On l'obtient en délayant dans l'eau l'oxisel précipité, encore humide, et faisant arriver du gaz sulfide hydrique dans le mélange. Il se forme une dissolution jaune citrine, qui contient peu de sel et laisse celui-ci, après l'évaporation spontanée, sur les parois du verre, sous forme d'un enduit jaune, cristallin, feuilleté. Si l'on dissout, à l'aide de l'ébullition, du sulfide tungstique récemment précipité, dans du sulfure barytique, on obtient une dissolution jaune qui se dessèche en une masse sans aucune trace de cristallisation. Quand elle contient un excès de sulfide, elle donne un résidu brun, ayant l'apparence d'un vernis.

Sulfotellurate tribarytique. On le prépare en faisant bouillir le sulfure barytique avec le sulfide tellurique, et évaporant la dissolution dans le vide. Il cristallise en prismes plats, quadrilatères, tronqués obliquement, qui sont volumineux, translucides, et de couleur jaune-pâle. Ils se dissolvent très-lentement dans l'eau et se conservent assez long-temps à l'air.

VI. *Sels de strontium.*

Les sels de strontium se distinguent par la propriété, qu'ils possèdent, de donner une belle teinte rouge à la flamme de différens corps en combustion. Ainsi la dissolution alcoolique d'un sel de strontium brûle avec une flamme rouge. De même que les sels de barium, ils sont précipités par l'acide sulfurique; mais ils diffèrent de ceux-ci en ce qu'ils ne sont pas précipités par l'acide hydrofluosilicique. Leur saveur est âcre et amère.

A. *Sels haloïdes de strontium.*

Chlorure strontique (muriate de strontiane). On l'extrait du sulfate strontique naturel par le même procédé qu'on emploie pour préparer le chlorure barytique à l'aide du sulfate. Il cristallise en longues aiguilles, qui s'humectent légèrement à l'air. Les cristaux contiennent $40\frac{1}{2}$ pour cent d'eau de cristallisation, qui se dégage par l'effet de la chaleur. Exposé à un feu violent, il fond en un émail blanc. Il se dissout dans les trois quarts de son poids d'eau froide, et en toutes proportions dans l'eau bouillante. Il est moins soluble dans une eau acide, de sorte qu'il est précipité en partie par l'acide hydrochlorique. A la température ordinaire, il se dissout dans 24 parties d'alcool anhydre et dans 19 parties d'alcool bouillant. L'alcool à 0,833 en dissout un sixième de son poids, et cette dissolution brûle avec une flamme rouge, surtout à l'aide d'une mèche de coton ou d'une substance semblable.

Iodure strontique. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise. Après l'avoir évaporé jusqu'à siccité, on peut le fondre, à l'abri du contact de l'air, sans qu'il subisse d'altération. Il entre en fusion au-dessous du rouge. Calciné à l'air libre, il abandonne l'iode et laisse de la strontiane.

Fluorure strontique (fluate de strontiane). On le prépare comme le sel barytique. Il est très-peu soluble

dans l'eau et forme une poudre blanche. Il n'est pas dissous par un excès d'acide hydrofluorique, et celui-ci se trouble quand on y ajoute la plus petite quantité d'eau de strontiane.

Fluorure borico-strontique. Il est inconnu.

Fluorure silicico-strontique. Il s'obtient en dissolvant le carbonate strontique dans l'acide hydrofluosilicique. La dissolution évaporée donne, par le refroidissement, de gros cristaux qui affectent la forme de prismes courts, quadrilatères, pas tout-à-fait rectangulaires, et terminés par des sommets dièdres. Ils contiennent de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent par l'effet d'une douce chaleur, en devenant opaques et d'un blanc laiteux. Le sel n'est pas parfaitement soluble dans l'eau. Il exige, pour se dissoudre, un certain excès d'acide, sans lequel il laisse un soussel en non solution; cependant ce résidu insoluble est très-peu considérable. La solubilité du sel strontique surtout à l'aide d'un excès d'acide même très-petit, et l'insolubilité presque complète du sel barytique, dans les mêmes circonstances, fournissent un excellent moyen, non-seulement de distinguer ces terres l'une de l'autre, mais aussi de les séparer avec assez d'exactitude pour pouvoir en déterminer les quantités respectives.

Cyanure strontique. Il n'a pas été étudié.

Sulfocyanure strontique. Il cristallise en longs prismes étroits et accumulés les uns sur les autres. Il s'humecte à l'air.

B. *Oxisels de strontium.*

Sulfate strontique. Dans le règne minéral on le rencontre assez souvent en cristaux réguliers. Le sulfate obtenu par des moyens chimiques est pulvérulent. Il exige, pour se dissoudre, 3840 parties d'eau. Il se dissout dans l'acide sulfurique bouillant, et se précipite de cette dissolution lorsqu'on y ajoute de l'eau. Exposé à une forte chaleur, il fond en une masse vitreuse; au chalumeau, sur du charbon, il est réduit à l'état de sulfure de strontium.

Quand on mêle le sulfate strontique avec le carbonate sodique, ou le carbonate strontique avec le sulfate sodique, dans la proportion où les bases contiennent la même quantité d'oxigène, et qu'on fait fondre le mélange, on obtient, d'après Berthier, une masse très-fusible qui, en se figeant, devient dure, opaque et nacrée.

Hyposulfate strontique. Il est très-soluble dans l'eau et donne de gros cristaux, qui forment des tables héxagones, et contiennent 22,5 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui de la base comme 4 : 1. Il se dissout dans une partie et demie d'eau bouillante et dans quatre parties et demie d'eau à 16°.

Sulfite strontique. Il est sans saveur et presque insoluble. A l'air il s'oxide et se transforme en sulfate strontique.

Hyposulfite strontique. Il se forme quand on ajoute de l'acide sulfureux à une dissolution de sulfure strontique, jusqu'à ce que la liqueur soit incolore. Par l'évaporation on obtient le sel en rhomboëdres transparens; l'alcool le précipite en petites aiguilles à éclat soyeux. Il ne s'altère pas à l'air, et entre 50° et 60°, il perd 31 pour cent d'eau de cristallisation, sans subir d'autre altération. Il se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 1 $\frac{3}{4}$ d'eau bouillante.

Nitrate strontique. Il cristallise en octaëdres, et se dissout dans 5 parties d'eau froide et dans $\frac{1}{2}$ partie d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool anhydre, ne contient point d'eau combinée, et ne s'altère pas à l'air. Quand on le chauffe, il pétille et perd une partie de l'eau interposée. Quelquefois il renferme environ 30 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la base comme 5 : 1. Ce sel s'effleurit à l'air et affecte une forme toute différente. Les circonstances, par lesquelles le sel devient aqueux, sont encore inconnues. A une température plus élevée, ce sel perd son acide, et la strontiane reste pure. Si l'on met un peu de ce sel sur la mèche d'une chandelle allumée, la flamme de celle-ci devient rouge.

Phosphate strontique. Il est insoluble dans l'eau, insipide, et indécomposable par les alcalis; au chalumeau, il se fond en un émail et devient en même temps phosphorescent. Il se dissout dans un excès d'acide.

Phosphite strontique. Si l'on dissout le carbonate strontique dans l'acide phosphoreux, et qu'on évapore la dissolution, on obtient un sel cristallisé. Ce sel est décomposé par l'eau, surtout lorsqu'elle est chaude; il se forme un sel insoluble, probablement neutre, tandis que la liqueur devient acide, et contient en dissolution un sursel qu'il est difficile de faire cristalliser.

Hypophosphite strontique. Il se forme quand on fait bouillir du phosphore avec de l'hydrate strontique. Ce sel est très-soluble et cristallise difficilement.

Chlorate strontique. On le prépare comme le sel barytique. Il s'humecte à l'air, et se dissout facilement dans l'alcool.

Iodate strontique. Il se présente sous forme de petits cristaux, qui contiennent de l'eau de cristallisation. Du reste, il jouit des mêmes propriétés que le sel barytique. Il se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 1 $\frac{1}{3}$ d'eau bouillante.

Carbonate strontique. On le trouve quelquefois dans la nature. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *strontianite.* Il se dissout dans 1536 parties d'eau bouillante. Un excès d'acide le dissout facilement, et quand on chasse l'acide par l'évaporation, le carbonate neutre se dépose en aiguilles cristallines. Il conserve l'acide carbonique au feu. On rencontre le carbonate strontique en dissolution dans quelques eaux de source.

Oxalate strontique. C'est une poudre blanche, insipide, qui exige, pour se dissoudre, 1920 parties d'eau bouillante. D'après Thomson, l'acide oxalique forme avec la strontiane, un soussel; et, d'après Moretti, un sel acide assez soluble. Bérard dit, au contraire, que l'acide oxalique dissout très-peu du sel neutre.

Borate strontique. Il est presque insoluble dans l'eau froide, et exige 130 parties d'eau bouillante pour se

dissoudre. La dissolution réagit à la manière des alcalis. Ce sel fond et se vitrifie au feu.

Silicate strontique. Il n'a pas été examiné. Quand on fait fondre une partie d'acide silicique avec deux parties de strontiane, on obtient une masse que les acides décomposent.

Acétate strontique. Il est très-soluble dans l'eau. A la température de 15°, il donne, d'après Mitscherlich, des cristaux qui contiennent 4,23 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui de la terre comme 1 : 2. Les cristaux qu'il forme à une température plus basse, renferment 26 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui de la terre comme 4 : 1. Ces cristaux s'effleurissent à l'air. Il se dissout dans deux parties et demie d'eau froide.

Tartrate strontique. Il se précipite en petits cristaux brillans, qui se dissolvent dans 320 parties d'eau bouillante.

Citrate strontique. Il ressemble au tartrate, mais ne se précipite que pendant l'évaporation.

Malate strontique. Le sel neutre est gommeux et très-soluble. En ajoutant de l'acide malique à la dissolution du sel neutre, on obtient un sel acide. Celui-ci est peu soluble, et se précipite en cristaux ; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, et cristallise par le refroidissement.

Benzoate strontique. A l'air, ce sel perd son éclat, mais ne s'effleurit pas ; peu soluble dans l'eau froide, il se dissout facilement dans l'eau bouillante.

Succinate strontique. Il se dissout difficilement, et se dépose en petits grains cristallins, de la dissolution évaporée ; il exige, pour se dissoudre, une quantité d'eau beaucoup plus grande que celle dans laquelle il était dissous avant de cristalliser.

Sélénite strontique. Le sel *neutre* est une poudre blanche, insoluble. On obtient du *bisélénite strontique* en faisant dissoudre du carbonate strontique dans de l'acide sélénieux, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence. Le sel se dépose, par une lente évaporation,

sous forme d'une masse d'un blanc d'émail, qui n'est point cristalline ou l'est peu; cette masse se dissout très-lentement, même dans l'eau bouillante. Le sel sec entre en fusion quand on le chauffe, abandonne son eau, se gonfle ensuite, et se transforme en une masse poreuse d'où l'on peut chasser l'excès d'acide par une calcination prolongée. Le résidu est du sel neutre, et ne fond pas.

Arséniate strontique. Il se comporte comme le sel barytique.

Arsénite strontique. Il est soluble dans l'eau.

Chromate strontique. Précipité jaune-pâle, soluble dans un excès d'acide chromique.

Molybdate et tungstate strontiques. Ils sont insolubles dans l'eau.

C. *Sulfosels de strontium.*

Sulfhydrate strontique. On l'obtient, soit à l'aide du sulfure de strontium, soit à l'aide de l'hydrate strontique, quand on les dissout dans l'eau, par le moyen du gaz sulfide hydrique; en évaporant la dissolution dans le vide, le sel cristallise en gros prismes rayés, qui paraissent être quadrilatères. Ces cristaux se conservent plusieurs jours à l'air, quand ils ont été bien desséchés. Chauffé, le sel fond dans son eau de cristallisation, puis entre en ébullition, tandis qu'il se dégage du sulfide hydrique et des vapeurs d'eau, et quand le bouillonnement a cessé, il ne reste que du sulfure de strontium sous forme d'une poudre blanche.

Sulfocarbonate strontique. Il est plus soluble que le sel barytique, et sa dissolution, qui est d'un orange moins sombre, donne, par l'évaporation dans le vide, une masse saline d'une cristallisation rayonnée, d'un jaune-citron, pâle et comme efflorescente. Humecté, ce sel passe instantanément au rouge-brun; mais cette coloration disparaît à mesure qu'il sèche, et l'endroit humecté paraît ensuite d'un jaune encore plus pâle.

Sulfarséniate strontique. Il est très-soluble dans l'eau, et se comporte absolument comme le sel barytique. Quand on mêle sa dissolution avec de l'alcool, on obtient un précipité qui est ou sirupeux, ou blanc et pulvérulent, et consiste en soussel, plus ou moins purgé de sel neutre. Le soussel est très-soluble dans l'eau, et possède les mêmes propriétés que le sel neutre.

Sulfomolybdate strontique. Il se comporte tout-à-fait comme le sel barytique, tant à l'état neutre qu'à celui de sel acide.

Hypersulfomolybdate strontique. Comme le sel barytique.

Sulfotungstate strontique. On peut l'obtenir facilement, et en abondance, en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers un mélange d'oxisel et d'eau. La dissolution est jaune, et donne des cristaux rayonnés, d'un jaune citron. Avec excès de sulfide, il se présente sous forme d'un sirop brun et épais.

Sulfotellurate tristrontique. On le prépare en faisant bouillir la sulfobase avec le sulfide. Évaporé dans le vide, jusqu'à consistance de sirop, il donne d'abord des signes de cristallisation, et se dessèche ensuite en une masse saline, jaune-pâle, qui se redissout intégralement dans l'eau, et se conserve pendant quelque temps à l'air sans altération.

VII. *Sels de calcium.*

Les sels de calcium ont une saveur amère, piquante, semblable à celle des sels barytiques. On reconnaît la présence de la chaux au moyen de l'acide oxalique, qui précipite cette terre même de dissolutions très-étendues. Dans les dissolutions concentrées, on peut la découvrir à l'aide de l'acide sulfurique, lequel y forme un précipité très-volumineux de gypse. Les sels de calcium solubles dans l'alcool, colorent en rouge le bord de la flamme, comme s'ils contenaient en mélange un sel de strontium.

A. *Sels haloïdes de calcium.*

Chlorure calcique (muriate de chaux). On le rencontre dans la nature , dissous dans l'eau de la mer et de différentes sources, qui ne contiennent point de carbonate potassique ou sodique. Le meilleur moyen de se le procurer , est de traiter par l'eau le résidu calcaire, que les pharmaciens obtiennent dans la préparation de l'ammoniaque caustique, et de le neutraliser par l'acide hydrochlorique, ou bien de le laisser à l'air, jusqu'à ce que l'excès de chaux soit séparé par l'acide carbonique. Ce qui reste à la fin est évaporé jusqu'à consistance de sirop, après quoi le sel cristallise par le refroidissement. Les cristaux contiennent 49,12 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui qu'il faudrait pour transformer le calcium en chaux, comme 6 : 1. Le chlorure calcique a une saveur salée, amère, et attire promptement l'humidité de l'air. Quand on le chauffe, son eau de cristallisation se vaporise avec effervescence, et il se transforme en une masse blanche. A la chaleur rouge il entre en fusion. Le sel fondu paraît lumineux dans l'obscurité; et, comme Homberg a le premier observé ce phénomène, on donnait autrefois le nom de *phosphore de Homberg* au chlorure calcique fondu. Il doit être conservé dans un flacon sec et bien bouché. Quand on le mêle avec de l'eau, après l'avoir réduit en poudre, il réabsorbe son eau de cristallisation, et dégage de la chaleur, puis se dissout et produit du froid. On s'en sert pour produire des froids artificiels, avec les précautions que j'ai indiquées en traitant du calorique. En raison de sa grande affinité pour l'eau, on s'en sert pour sécher des gaz humides, et pour débarrasser l'alcool des dernières portions d'eau qu'il renferme. Enfin son affinité pour l'alcool l'a fait employer aussi pour séparer ce liquide de l'éther. Ce sel absorbe le gaz ammoniaque, et en même temps se gonfle beaucoup et tombe en poudre. Si l'on introduit le chlorure calcique saturé de gaz

ammoniaque dans du gaz chlore, il s'enflamme, et donne naissance à de l'acide hydrochlorique, du gaz nitrogène et du sel ammoniac. L'ammoniaque se dégage quand on chauffe cette combinaison, ou qu'on l'expose à l'air, ou qu'on l'humecte légèrement. Les chlorures strontique et barytique ne produisent pas de semblables composés avec l'ammoniaque.

Chlorure calcique tribasique. On obtient ce sel en faisant bouillir le précédent avec de la chaux, filtrant la dissolution toute chaude, et la laissant refroidir lentement; il se dépose alors de longs cristaux, étroits, plats et minces, qui contiennent 49 pour cent d'eau de cristallisation. La chaux de ce soussel contient trois fois autant de calcium que le chlorure calcique, et l'eau renferme cinq fois autant d'oxigène que la chaux. L'alcool et l'eau décomposent ce sel, en dissolvant du chlorure calcique et laissant de l'hydrate de chaux.

Bromure calcique. Il ressemble beaucoup au chlorure, et forme un sel déliquescent, contenant de l'eau de cristallisation. Combiné avec une très-petite quantité d'eau, il peut s'unir à une plus grande proportion de brome, qui lui donne une couleur jaune, et qui se sépare quand il vient à absorber plus d'eau. Si l'on mêle de l'hydrate de chaux avec un excès de brome, et qu'on évapore cet excès, dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'hydrate potassique, on obtient une masse ferme, rouge cinabre. Quand on verse très-peu d'eau sur cette masse, elle devient jaune; plus d'eau la rend incolore; la liqueur prend une couleur jaune, qui ne tarde pas à disparaître. Cette liqueur blanchit les couleurs végétales, tant qu'elle est jaune.

Iodure calcique. C'est un sel déliquescent, qui retient l'iode quand on le calcine en vases clos, et l'abandonne lorsqu'on le chauffe à l'air libre, en donnant un résidu de chaux. L'iode se dissout en grande quantité dans une dissolution très-concentrée d'iodure calcique, et en évaporant ensuite la liqueur dans le vide,

au-dessus d'un vase contenant du carbonate potassique, le sel cristallise en gros prismes noirs, striés, doués de l'éclat métallique. Ces cristaux correspondent à une des combinaisons supérieures de l'iode avec le potassium. Si l'on mêle de l'iodate calcique avec de l'iodure de calcium, une partie du calcium s'oxide aux dépens de l'oxigène de l'acide iodique, et on obtient une combinaison brune, que l'on a regardée comme composée d'iode et de chaux, mais qui peut aussi bien être une combinaison (c'est-à-dire une sorte de sel basique) de la chaux avec le degré supérieur de combinaison d'iode et de calcium, qui vient d'être décrit. Il paraît qu'on obtient le même composé quand on triture un mélange d'iode et d'hydrate calcique.

Fluorure calcique (fluate de chaux). La nature le présente fréquemment, soit cristallisé, en cubes ou en octaèdres, soit sous forme de masses compactes, ou, plus rarement, sous celle de poudre. On le nomme généralement *spathfluor*. Après avoir été chauffé doucement sur une plaque, il paraît très-lumineux dans l'obscurité, et finit par décrépiter, en perdant son eau interposée; alors il ne luit plus, quand on le chauffe de nouveau. Cependant on rencontre dans la nature du spath-fluor qui ne devient pas lumineux par l'effet de la chaleur. Une modification de ce sel, qui a été trouvée à Nertschinsk, en Sibérie, a la propriété de devenir lumineuse toutes les fois qu'on la chauffe, pourvu que la chaleur n'excède pas un certain degré; on lui a donné le nom de *chlorophane*, parce qu'elle répand une lumière verte. Si on l'expose pendant quelque temps à la lumière du soleil, il acquiert la propriété de donner dans l'obscurité, pendant assez long-temps, une faible lueur jaunâtre. Grotthuss, qui a fait à ce sujet une série d'expériences intéressantes, a trouvé, qu'en précipitant le spathfluor, par l'ammoniaque, de sa dissolution dans l'acide hydrochlorique concentré, le précipité séché possède la propriété de luire, quand on le chauffe, si toutefois

le spath fluor n'avait pas perdu cette propriété, avant d'avoir été dissous dans l'acide; mais, dans ce dernier cas, c'est-à-dire quand il ne jouissait plus de cette faculté, le précipité en était également dépourvu. Il serait difficile d'expliquer ce phénomène d'une manière satisfaisante. Grotthuss assure qu'un spath fluor qui a perdu la propriété de devenir phosphorescent, la reprend jusqu'à un certain point quand on fait passer quelques étincelles électriques immédiatement au-dessus de sa surface.

On trouve aussi du fluorure calcique dans les os des animaux, dans lesquels il entre pour un ou quelques millièmes de leur poids, principalement dans l'émail des dents. On le trouve, quoique en très-petite quantité, dissous dans l'urine humaine, en même temps que le phosphate calcique des os. Enfin, il y a quelques sources qui en contiennent, par exemple, l'eau minérale de Carlsbad. Lorsqu'on veut se procurer ce sel par des moyens chimiques, on prend du carbonate calcique récemment précipité, et on le sature, tandis qu'il est encore humide, par de l'acide hydrofluorique exempt de silicium. Le sel qu'on obtient dans ce cas est aussi grenu que le carbonate calcique, et peut être lavé facilement. Si, au contraire, on le précipite d'un sel calcique neutre, par le moyen d'un fluorure soluble, on obtient une masse gélatineuse qui reprend, même après avoir été séchée, son aspect de gelée, quand on verse de l'eau dessus, et qui ne peut guère être lavée, parce qu'elle obstrue les pores du papier. Cette gelée est si translucide, qu'on croit d'abord n'avoir obtenu qu'un précipité très-peu abondant. Par réfraction, elle paraît rougeâtre et opaline. L'ammoniaque caustique contribue à rendre la précipitation complète; mais quand la dissolution contient un excès de sel calcique, le fluorure pourra se trouver mêlé de carbonate calcique. Le fluorure calcique naturel, ou artificiel, n'est pas décomposé, à une basse température, par l'acide sulfurique, mais il en est imbibé, devient parfaitement transparent, et forme un liquide épais qui peut être étiré en fils. S'il contenait en mé-

lange de l'acide silicique, il se produit une effervescence, due au dégagement du gaz fluoride silicique, il se forme du gypse, et la masse perd sa transparence. A 40°, le fluorure calcique pur commence à être décomposé et perd en même temps sa transparence. Si, avant que la décomposition s'opère, on ajoute de l'eau au mélange, le fluorure calcique se sépare, et la masse devient laiteuse. Les acides nitrique et hydrochlorique ont aussi la propriété de donner cette transparence au fluorure calcique, mais sans que la liqueur devienne visqueuse. En y versant de l'eau, le mélange devient laiteux, et la liqueur filtrée ne renferme que très-peu de fluorure calcique en dissolution. Ce sel est très-peu soluble dans l'acide hydrofluorique, et la plus petite quantité de carbonate calcique, qu'on ajoute à cet acide, le rend trouble. Si, au contraire, on ajoute un peu d'un sel calcique à de l'acide hydrofluorique très-étendu, il ne se forme de précipité que quand on sature l'acide par un alcali. L'acide hydrofluorique forme un précipité de fluorure dans les dissolutions neutres et peu étendues de sels calciques. L'acide hydrochlorique, étendu et bouillant, dissout une petite quantité de fluorure calcique, que l'on peut ensuite obtenir, soit en le précipitant par un alcali, soit en évaporant l'acide libre. Par l'ébullition avec l'acide nitrique, le fluorure calcique est en partie décomposé. Plusieurs chimistes ont obtenu des dissolutions plus saturées de fluorure calcique dans les acides nitrique ou hydrochlorique; mais elles doivent leur existence à l'emploi d'un spath fluor silicifère, lequel forme un sel très-soluble dans les acides, le fluorure silicico-calcique. Les hydrates potassique ou sodique ne décomposent le fluorure calcique, ni par la voie sèche, ni par la voie humide; mais, par la voie sèche, ce sel est facilement décomposé par les carbonates de ces alcalis, surtout quand le spath fluor employé a été préalablement soumis à la lévigation. Le meilleur moyen de préparer, à l'aide du spath fluor, de l'acide hydrofluorique exempt de silicium, est, sans contredit, de décomposer d'abord le spath fluor par le carbonate potassique ou sodique, afin de se

procurer un fluorure à base alcaline exempt de silicium, puis de traiter celui-ci par l'acide sulfurique. D'après les expériences de Scheele, le fluorure calcique n'est pas décomposé par la distillation avec du sel ammoniac, mais il l'est quand on le distille avec du sulfate ammonique.

Fluorure calcique et sulfate calcique. Ils forment ensemble un sel double particulier, qu'on obtient en chauffant dans un creuset de platine un mélange d'une partie et trois quarts de gypse avec une partie de spath fluor. La masse entre en fusion à la chaleur rouge, et donne un liquide tout-à-fait transparent, qui se solidifie par le refroidissement, et forme un émail. C'est pour cela que dans les essais au chalumeau on se sert de spath fluor, pour reconnaître le gypse, *et vice versa.* Dans les points de contact, les deux sels fondent avec la plus grande facilité; mais, après quelques instans, l'acide sulfurique commence à être décomposé, et dès-lors la masse produit une légère effervescence, devient moins fusible, forme des excroissances semblables aux choux-fleurs, et finit par devenir tout-à-fait infusible. Le fluorure calcique se comporte de la même manière avec les sulfates barytique et strontique.

En faisant fondre deux parties de spath fluor avec une partie de carbonate potassique, ou une partie du premier avec deux du second, on obtient, d'après Berthier, un liquide transparent, qui perd l'acide carbonique, par un feu violent, et devient opaque. Après le refroidissement, la masse est légèrement cristalline et demi-translucide; l'eau lui enlève du carbonate potassique mêlé avec un peu de fluorure calcique.

Fluorure borico-calcique (fluoborate de chaux). On le prépare en dissolvant le carbonate calcique dans l'acide hydrofluoborique, sans cependant mettre assez de carbonate pour saturer l'acide. En abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée, on obtient d'abord des cristaux d'acide borique (qui se trouvait à l'état de simple mélange dans l'acide hydrofluoborique), après

quoi le sel calcique se dépose sous forme d'un précipité gélatineux. Le fluoride borique, en dissolution concentrée, transforme le fluorure calcique artificiel en cette même masse gélatineuse, qui est dissoute quand on y ajoute plus d'acide. Desséchée, cette masse gélatineuse forme une poudre qui rougit le papier de tournesol, a une saveur acide, et est décomposée par l'eau, qui dissout un sel acide, et laisse un sel avec excès de fluorure calcique.

Fluorure silicico-calcique (fluate de silice et de chaux). La meilleure manière de le préparer consiste à dissoudre le carbonate calcique dans l'acide hydrofluosilicique, et à évaporer la dissolution à une douce chaleur. On peut aussi l'obtenir en mêlant du spath fluor en poudre avec de l'acide silicique, et faisant digérer le mélange avec de l'acide hydrochlorique. Ce sel ne se dissout dans l'eau qu'à la faveur d'un excès d'acide, et il cristallise à mesure que cet excès se volatilise pendant l'évaporation. Il cristallise en prismes quadrilatères très-réguliers. Ces cristaux sont décomposés par l'eau, qui dissout un sel acide, et laisse une poudre contenant une plus grande proportion de fluorure calcique. En évaporant la dissolution, on obtient des cristaux du même sel qu'auparavant. Il se dissout sans décomposition dans l'acide hydrochlorique, et ce n'est que par une évaporation prolongée qu'il perd de l'acide hydrofluosilicique, et se transforme en chlorure calcique. Si l'on précipite par l'ammoniaque caustique la dissolution récemment préparée, il se sépare du fluorure calcique, intimement mêlé ou peut-être combiné avec de l'acide silicique, et la liqueur contient du chlorure et du fluorure ammoniques.

Fluorure titanico-calcique. On l'obtient, sous forme de cristaux prismatiques, en dissolvant le carbonate calcique dans l'acide hydrofluotitanique, et évaporant la dissolution. Il ne se dissout que quand il contient un excès d'acide; l'eau le décompose de la même manière que le sel précédent.

Fluorure tantalico-potassique. Il est soluble dans l'eau; quand on évapore la dissolution, il est décom-

posé et donne un dépôt peu soluble, formé des mêmes élémens en d'autres proportions.

Cyanure calcique. Il a été peu examiné. On l'obtient en saturant l'acide hydrocyanique par l'hydrate calcique. Par l'évaporation, il est décomposé en carbonate calcique et ammoniaque. Il est inconnu sous forme solide.

Sulfocyanure calcique. Sa dissolution dans l'alcool donne des cristaux aciculaires. Il est déliquescent à l'air, et se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool.

B. *Oxisels de calcium.*

Sulfate calcique (gypse, plâtre). On le rencontre très-souvent dans la nature, soit à l'état de cristaux transparens, comme le sélénite, soit à l'état grenu et translucide, comme l'albâtre, soit en masses opaques, etc. Il contient presque toujours de l'eau de cristallisation; celui qui n'en renferme pas a reçu le nom d'*anhydrite* ou *muriacite*. Le gypse est un sel peu soluble dans l'eau, qui cristallise néanmoins en petites aiguilles, quand on évapore lentement sa dissolution. Il a peu de saveur, et se trouve en dissolution dans beaucoup d'eaux de source, qui ont alors une saveur fade et terreuse, si cette saveur n'est pas masquée par la présence d'autres matières. Il est à peu près aussi soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante, et une partie de ce sel en exige 461 $\frac{7}{13}$ d'eau pour sa dissolution. Il est insoluble dans l'alcool. Chauffé brusquement dans un creuset, il abandonne son eau de cristallisation avec pétillement et tombe en poussière. Il contient 20,78 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui de la base comme 2 : 1. Quand on le chauffe beaucoup au-delà de la température à laquelle il abandonne son eau de cristallisation, ce qui a déja lieu à 100°, il ne reprend pas l'eau de cristallisation, sans être préalablement dissous dans l'eau, et évaporé à cristallisation. Ordinairement on le calcine dans des fourneaux particuliers, que l'on échauffe jusqu'au point qui convient pour cuire le pain. Si l'on verse de l'eau sur du plâtre calciné, il réabsorbe son

eau de cristallisation et se durcit ; la masse ainsi obtenue sert à la préparation des médailles et des bustes en gypse, etc. La bouillie de gypse, récemment préparée, est coulée dans des moules qui sont ordinairement faits avec du gypse et imbibés d'huile ou de soufre, pour empêcher que le gypse qu'on a versé dans le moule, ne s'y attache. Le gypse calciné sert aussi à imiter le marbre; à cet effet, on l'humecte avec une dissolution de colle forte, on le pétrit avec des matières colorées, et on l'applique sur les objets qu'on veut en recouvrir; cette préparation est connue sous le nom de *stuc*. Dans l'économie rurale, on emploie le plâtre comme engrais; de même que la chaux, il agit principalement sur les matières nutritives contenues dans la terre; car, par lui-même, il ne peut contribuer en aucune manière à la nutrition des plantes.

Sulfate double calcique et sodique. Ce sel double est insoluble dans l'eau et ne contient point d'eau de cristallisation. On le rencontre dans le règne minéral sous forme de cristaux transparens; les minéralogistes lui ont donné le nom de *glaubérite*. Les deux bases y contiennent la même quantité d'oxigène. D'après Berthier, cette combinaison peut être obtenue, par des moyens chimiques, en faisant fondre un mélange des deux sels.

Le sulfate calcique s'unit par la fusion aux fluorures barytique, strontique et calcique, avec lesquels il forme un liquide transparent, qui devient d'un blanc laiteux en se solidifiant.

Hyposulfate calcique. Il forme des cristaux transparens, très-solubles, qui contiennent 26,34 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui de la base comme 4 : 1. Il exige, pour se dissoudre, 2,46 parties d'eau à 19°, et seulement 0,8 partie à 100°.

Sulfite calcique. Ce sel forme une poudre blanche, peu soluble, qui exige pour sa dissolution complète 800 parties d'eau. Un excès d'acide le rend plus soluble; par le refroidissement d'une semblable dissolution, saturée à chaud, il cristallise en longues aiguilles hexagones. Il s'effleurit lentement en passant à l'état de sulfate. Exposé à l'action

de la chaleur, il perd son eau de cristallisation et se transforme, à une température plus élevée, en gypse et en sulfure de calcium.

Hyposulfite calcique. On le prépare comme les sels correspondans de baryte et de strontiane. Il est très-soluble dans l'eau. Sa dissolution, évaporée à une chaleur qui n'excède pas 60°, donne, par le refroidissement, de gros prismes hexagones, qui sont transparens. A l'air, ce sel s'effleurit à la température de 40°. Il se dissout dans un poids d'eau égal au sien, et quand on chauffe sa dissolution au-delà de 60°, il se décompose en sulfite et en soufre.

Nitrate calcique. Il se forme dans l'eau-mère du salpêtre. Je l'ai trouvé en quantité assez considérable dans les eaux des fontaines de Stockholm, où il est accompagné des nitrates potassique et magnésique. Il cristallise difficilement en longs prismes hexagones, attire promptement l'humidité de l'air, se dissout dans le quart de son poids d'eau, et en toute proportion dans l'eau bouillante. L'alcool bouillant en dissout un poids égal au sien. Il est facilement décomposé par la calcination; le résidu, qui répand dans l'obscurité une faible lueur, et qui, pour cette raison, a été appelé *phosphore de Balduin*, se compose d'oxide nitrique, d'acide nitreux et de chaux.

Phosphate calcique. Il est très-abondant dans la nature, où on le trouve, soit dans le règne minéral, soit dans les os des animaux, dans lesquels il entre comme principale partie constituante. L'acide phosphorique se combine en plusieurs proportions avec la chaux.

1° *Phosphate calcique neutre.* On l'obtient en versant goutte à goutte une dissolution de phosphate sodique cristallisé dans une dissolution de chlorure calcique. Il se forme un précipité demi-cristallin, et, quoique le phosphate sodique employé réagisse à la manière des alcalis, la liqueur, au sein de laquelle s'est fait le précipité, est acide, surtout quand la chaux n'a pas été précipitée totalement. Cela tient à la formation d'une petite quantité d'un soussel calcique. Le précipité ainsi obtenu est une poudre cristalline qui, vue sous le microscope, paraît composée de petits fils dont les extré-

mités se divisent en trois ou plusieurs fils encore plus fins. Après la dessiccation, elle est pulvérulente. Ce sel renferme 21,90 parties d'eau combinée, qui contient deux fois autant d'oxigène que la chaux. Il se dissout facilement dans les acides, même dans une eau chargée d'acide carbonique, et c'est à l'état de dissolution dans ce dernier acide qu'on le trouve dans plusieurs eaux minérales.

2° *Sousphosphate calcique des os.* Si, au lieu d'ajouter le phosphate sodique au chlorure calcique en laissant prédominer ce dernier, comme on l'a fait pour obtenir le sel neutre, on verse au contraire le chlorure calcique goutte à goutte dans le phosphate sodique, en laissant celui-ci en léger excès, on obtient un précipité d'un aspect tout différent, qui est gélatineux, léger, difficile à laver, et qui s'agglomère comme de l'alumine. Sous le microscope composé, il n'offre aucune trace d'une forme déterminée, et ne donne pas de poudre après la dessiccation, mais forme des grumeaux agglomérés, durs. Dans ce sel, l'acide phosphorique est combiné avec une fois et un tiers autant de chaux, que dans le sel neutre. En le mettant en digestion dans l'ammoniaque caustique, celle-ci ne lui enlève point d'acide phosphorique, et ne change pas sa composition; et quand on dissout du phosphate calcique dans un acide, et qu'on verse dans la dissolution un excès d'ammoniaque, on obtient exactement le même précipité. C'est cette combinaison qui constitue principalement les os. Si l'on dissout dans l'acide hydrochlorique, de la poudre d'os non calcinés, il se dégage de l'acide carbonique, et la perte qui en résulte peut être évaluée par la pesée. En calcinant ensuite un pareil poids d'os, dissolvant le résidu dans l'acide hydrochlorique, et précipitant, par l'ammoniaque, le phosphate calcique, puis, par l'oxalate ammonique, la chaux qui était restée dans la dissolution, on trouve que cette chaux est justement en quantité suffisante pour saturer l'acide carbonique. Il résulte de là que les os ne renferment aucun autre degré de saturation du phosphate calcique que celui qui vient d'être décrit. On trouve ce sel

aussi dans le règne minéral; on l'appelle alors *phosphorite*.

3° *Phosphate sesquicalcique*. On le trouve, dans le règne minéral, sous forme d'un fossile cristallisé en prismes hexagones, et qui a reçu les noms d'*apatite*, et de *moroxite* quand il forme des cristaux verts. Dans ce minéral, l'acide phosphorique est combiné avec une quantité de chaux encore plus grande, c'est-à-dire avec une fois et demie autant que dans le sel neutre. La coloration et le degré de transparence de ce fossile sont variables, et il se présente rarement en masses compactes.

La tendance qu'a l'acide phosphorique à se combiner avec un excès de chaux, est si grande, que quand on mêle du phosphate calcique neutre qui n'a pas été calciné, avec une dissolution concentrée de chlorure calcique, et qu'on distille le mélange, le phosphate chasse de l'acide hydrochlorique, et forme du sousphosphate calcique.

La chaux forme avec l'acide phosphorique, un plus grand nombre de combinaisons qu'aucune autre base. Il est probable que, sans la mobilité de ses élémens et sans la propriété dont il jouit de pouvoir subir de petits changemens dans sa composition, le phosphate calcique ne pourrait pas remplir, dans l'économie animale et végétale, les fonctions qui le rendent si important. On le rencontre souvent dans les liqueurs animales, soit à l'état de dissolution dans l'acide lactique, comme dans le lait, dans le suc des chairs et dans l'urine, soit comme partie constituante des matières solides, telles que le blanc d'œuf, desquelles on ne peut le séparer sans les décomposer; dans ces combinaisons il partage la solubilité de ces corps. Il est cependant probable qu'il n'existe pas tout formé dans ces matières animales, et que ses élémens se réunissent, aux dépens de ces matières, et par suite de la destruction qu'elles éprouvent dans l'intérieur du corps et à l'endroit même où il doit remplir des fonctions à l'état de phosphate calcique.

4° *Biphosphate calcique*. On le prépare en dissolvant le sel neutre dans l'acide phosphorique, hydrochlorique ou nitrique, et faisant évaporer la liqueur jusqu'au

point de cristallisation; le sel cristallise alors en petites feuilles ou en paillettes. Il attire l'humidité de l'air, en devenant visqueux et gluant; sa saveur est acide; à la chaleur rouge il se fond en un verre demi-transparent, insoluble dans l'eau. Mêlé et distillé avec du charbon en poudre, il abandonne son excès d'acide, qui est réduit à l'état de phosphore. C'est par ce moyen qu'on prépare ordinairement le phosphore; à cet effet, on se procure le biphosphate en traitant le phosphate des os par l'acide sulfurique, comme je l'ai dit à l'article du phosphate sodique, avec cette différence, qu'au lieu de saturer par la soude la liqueur acide débarrassée du gypse, on l'évapore à siccité.

5° *Sesquiphosphate calcique.* De même que le surphosphate barytique, le surphosphate calcique a plusieurs degrés de saturation, mais qui, à l'instar du sousphosphate des os, présentent de certaines anomalies. Si l'on ajoute de l'alcool à une dissolution de phosphate calcique dans l'acide phosphorique pur, on obtient un précipité blanc, qui rougit le papier de tournesol, même après avoir été bien lavé à l'alcool, et qui forme, après la dessiccation, une poudre blanche. Celle-ci est insoluble dans l'eau, par laquelle elle est décomposée en phosphate acide qui se dissout, et en phosphate neutre qui reste. Dans ce sursel, la chaux est combinée avec une fois et demie autant d'acide que dans le sel neutre, et avec deux fois autant d'acide que dans le sousphosphate des os. Mais ces proportions ne correspondent pas avec la composition du surphosphate barytique, dont le premier sel acide contient une fois et un tiers autant d'acide que le sel neutre. Si l'on verse de l'acide phosphorique étendu d'eau sur un précipité de phosphate calcique encore humide, ce dernier se transforme au bout de quelque temps en une masse cohérente, visqueuse et gluante, qu'on peut étirer en fils, et qui s'attache fortement aux dents quand on la mâche, et a une saveur acide. Pendant qu'on la sèche elle devient jaune, demi-transparente et, à la fin, cassante et friable. L'eau pure la décompose avec lenteur en sursel, qui se dissout, et en

sel neutre qui reste. En l'analysant, on a trouvé que sa composition était identique avec celle du surphosphate précipité par l'alcool. Mais sa préparation, par la méthode indiquée en dernier lieu, ne réussit que si l'on chauffe l'acide phosphorique jusqu'au rouge, peu de temps avant de l'employer.

On croit généralement que l'acide sulfurique ne peut décomposer le phosphate calcique que jusqu'au point où ce sel est transformé en biphosphate; mais cette opinion est erronée, et le point où la décomposition s'arrête dépend uniquement du degré de concentration de la liqueur et de la quantité d'acide sulfurique qu'on a employée. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à une dissolution un peu concentrée de surphosphate calcique, il se forme un précipité abondant, et le phosphate est presque totalement décomposé, de sorte qu'en employant une quantité suffisante d'acide sulfurique, on peut séparer presque toute la chaux, si bien que la liqueur, filtrée et saturée par l'ammoniaque, n'est plus précipitée par l'oxalate ammonique. Néanmoins, l'acide ainsi obtenu n'est pas entièrement exempt de chaux. Quand on l'évapore dans un creuset de platine, et qu'on le chauffe seulement jusqu'au point où tout l'acide sulfurique est chassé, l'acide phosphorique qui reste, se dissout facilement dans l'eau; mais si on le fait rougir, il ne se dissout dans l'eau qu'après un très-long contact. En faisant digérer le phosphate calcique dans un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, le phosphate est complètement décomposé, et on obtient un dépôt de sulfate calcique et une dissolution d'acide phosphorique exempt de chaux. Les dissolutions du phosphate calcique dans les acides, surtout celle dans l'acide nitrique, sont aussi décomposées par les sels plombiques, particulièrement par le carbonate et par l'acétate; la chaux entre alors en combinaison avec l'acide nitrique, tandis que l'acide phosphorique se précipite avec le plomb.

Phosphite calcique. Il est peu soluble dans l'eau. Pendant l'évaporation spontanée de la dissolution, le sel cristallise, et, quand on chauffe la dissolution, il se décom-

pose en un sel insoluble, nacré, qui se précipite, et en un sursel qui reste dans la dissolution et ne cristallise que difficilement par l'évaporation.

Hypophosphite calcique. Sel soluble, déliquescent.

Chlorate calcique. On l'obtient en précipitant, par le fluorure silicico-calcique, une dissolution de chlorate potassique saturée à chaud. Le sel est très-soluble, cristallise difficilement, et se dissout aisément dans l'alcool. Il se liquéfie à l'air.

Chlorite calcique. On le prépare en faisant arriver du chlore gazeux dans de l'hydrate calcique, qui absorbe le gaz. Quoique ce sel soit, parmi les combinaisons que forme le chlore, une de celles qu'on prépare le plus souvent, sa nature chimique n'est pas encore bien connue. Les chimistes français et anglais le considèrent comme une combinaison de chlore et de chaux. Welther a essayé de prouver que, préparé par la voie sèche, il contenait un excès de base, et qu'il était décomposé quand on le traitait par l'eau, qui laissait la moitié de sa chaux sans la dissoudre. D'après ses essais, 100 parties d'hydrate calcique sec en absorbent 47 $\frac{1}{3}$ de gaz chlore, et la masse sèche qu'on obtient après la saturation, peut se combiner avec quatre fois son poids d'eau sans paraître humide. Houtou-Labillardière, au contraire, a cherché de prouver que quand on employait la chaux à l'état d'hydrate complètement saturé d'eau, il ne se formait point de semblable soussel, et que la combinaison se dissolvait complètement dans l'eau. Ure avance, en faveur de l'hypothèse qui consiste à regarder ce composé comme un chlorure de chaux et non comme un chlorite, que sa dissolution n'est pas précipitée par le nitrate argentique; mais c'est une erreur, et cette combinaison se comporte comme les chlorites, dont elle a la saveur et l'odeur; elle blanchit les couleurs végétales, se décompose pendant l'évaporation, dégage de l'oxigène, et laisse du chlorure calcique. Les propriétés que possède ce sel de blanchir les couleurs végétales, de détruire l'odeur que répandent les matières animales pourries, et de produire en général les mêmes effets que le

chlore, le rendent très-remarquable sous les rapports techniques. En Angleterre, on le prépare très en grand à l'usage des blanchisseurs de toile de coton, et on l'y conserve à l'état sec. Pour s'en servir, on le dissout dans l'eau; il blanchit parfaitement bien. Avant de blanchir les toiles par le chlorite calcique, on les dépouille, par des lessives, des corps gras qu'elles contiennent.

Ce sel, mêlé avec du bisulfate potassique en poudre, fournit un excellent moyen pour faire des fumigations dans les maladies contagieuses; il suffit, pour cela, d'humecter le mélange. Sefstrœm a décrit, dans les Annales de la Société médicale de Suède, l'usage avantageux qu'on peut en faire dans les cas d'ulcères malins. En lavant avec la dissolution de ce sel des parties infectes, des cadavres, etc., l'odeur disparaît en peu de minutes.

Iodate calcique. Il est peu soluble. Une partie de ce sel se dissout dans 400 parties d'eau froide et dans 100 parties d'eau bouillante. Sur les charbons ardens, et quand on l'expose à l'action de la chaleur, il se comporte comme le sel barytique.

Carbonate calcique. Il est beaucoup plus abondant dans la nature qu'aucun autre sel; on le rencontre à l'état de pierre à chaux, de marbre, de marne, de coquilles, etc. Très-souvent il est cristallisé en rhombes; mais, en général, sa forme cristalline varie beaucoup. Il est, pour ainsi dire, insoluble dans l'eau, et ne contient point d'eau combinée. Fortement calciné au contact de l'air, il perd son acide et devient caustique; mais quand on le calcine dans des vases fermés, ou après l'avoir bien tassé, il éprouve une demi-fusion et n'abandonne pas son acide carbonique à la température qui est nécessaire pour chasser cet acide dans les circonstances ordinaires. Il se dissout dans une eau chargée d'acide carbonique, et forme avec celui-ci un sel acide que l'on rencontre dans toutes nos eaux de source, qui acquièrent ainsi la propriété d'exercer des réactions acides sur la teinture de tournesol, et des réactions alcalines sur l'infusion de Fernambouc. Quand l'acide carbonique s'é-

vapore peu à peu, la majeure partie du sel se dépose en petits cristaux transparens qui s'attachent au verre. Phillips a fait la remarque que des eaux ferrugineuses, qui ne contiennent point de carbonate calcique, ne réagissent pas sur l'infusion de noix de galle, lorsque la quantité de fer est petite. Quand on mêle une grande quantité d'eau distillée avec une petite dose d'un sel ferrique et qu'on verse ensuite de l'infusion de noix de galle dans cette dissolution, il ne se produit aucun changement; mais lorsqu'on ajoute à ce mélange un peu d'eau de source ordinaire, ou une dissolution de chaux dans de l'eau chargée d'acide carbonique, la réaction se manifeste sur-le-champ, et la liqueur devient d'abord purpurine, puis peu à peu noire. Quand on précipite une dissolution de chlorure calcique par un carbonate alcalin, le carbonate calcique se sépare en flocons volumineux, qui se réduisent, après quelques instans, en une poudre farineuse extrêmement fine, et composée de petits grains cristallins ronds; après le lavage et la dessiccation, cette poudre est très-douce au toucher, et ne présente pas la moindre cohérence. En l'agitant dans de l'eau distillée, il s'en dissout une petite quantité, d'après les expériences de Bucholz, et la liqueur se trouble quand on y ajoute de l'oxalate potassique; cependant, le carbonate calcique exige 16 à 24 mille fois son poids d'eau pour se dissoudre. Le carbonate calcique se rencontre très-fréquemment dans la cendre des matières végétales. Il entre, comme principale partie constituante, dans les concrétions urinaires des animaux herbivores.

Carbonate calcico-sodique. On a trouvé ce sel sous forme cristalline, à Merida en Amérique. Il a été découvert par Boussingault, qui, en le considérant comme minéral, lui a donné le nom de *gay-lussite* en l'honneur de Gay-Lussac. D'après l'analyse de Boussingault, il est composé de 31,0 parties de carbonate calcique, 34,5 de carbonate sodique, et 34,5 d'eau. Les deux bases y contiennent la même quantité d'oxigène, et l'eau en contient six fois autant que chaque base. Tant que ce sel conserve son eau de cristallisation, il n'est pas décomposé

par l'eau; mais quand on l'en dépouille par la chaleur, l'eau dissout le carbonate sodique, en laissant le carbonate calcique. D'après Berthier on peut obtenir cette combinaison en fondant ensemble les deux sels.

Suivant le même chimiste, le carbonate calcique se combine aussi avec le sulfate sodique, à l'aide de la fusion, et réciproquement le sulfate calcique avec le carbonate sodique. Enfin on peut aussi l'unir au chlorure calcique par la fusion à une douce chaleur.

Carbonate calcico-barytique. Dans ce sel double, cristallisé en prismes obliques, l'acide carbonique est partagé également entre les deux bases. On le trouve dans la nature, mais on n'est pas parvenu à le préparer dans les laboratoires. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *baryto-calcite.*

Carbonate calcique et carbonate strontique. On les trouve combinés dans le minéral connu sous le nom d'*arragonite*, qui consiste principalement en carbonate calcique; la proportion de carbonate strontique s'élève rarement au-delà de trois pour cent, et souvent elle n'est que d'un pour cent. Mais sa forme cristalline ne peut être dérivée de la forme ordinaire du carbonate calcique, et quand on le chauffe, il perd d'abord sa limpidité, devient d'un blanc laiteux, en abandonnant un peu d'eau, et tombe ensuite en poussière, souvent avec un mouvement très-fort. Ces phénomènes sont d'autant plus sensibles, que la quantité de strontiane, contenue dans ce sel double, est plus grande. Le carbonate calcique qui se dépose des eaux de sources qui renferment de la strontiane (telle que l'eau de Carslbad), est de même nature.

Oxalate calcique. Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout en petite quantité dans un excès d'acide. Il se dissout aussi dans les acides nitrique et hydrochlorique. Il contient 12,22 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est en quantité égale à celui de la base; cette eau peut être chassée par la chaleur. L'acide oxalique a plus d'affinité pour la chaux que pour aucune autre base, et réciproquement la chaux a pour l'acide oxalique plus d'affinité

que pour aucun autre acide. Il en résulte que ce sel est indécomposable par d'autres bases et par d'autres acides. Les carbonates alcalins le décomposent à l'aide de la digestion ; les alcalis se combinent avec l'acide oxalique, et laissent la chaux à l'état de carbonate. La potasse ou la soude caustiques, en dissolutions concentrées, ne décomposent l'oxalate calcique que partiellement. On rencontre ce sel assez souvent dans le règne végétal; on le trouve, par exemple, dans la rhubarbe, et plusieurs espèces de lichen en contiennent des quantités assez considérables. Quelquefois il entre dans la composition des concrétions urinaires des animaux. Chauffé jusqu'à 150°, ce sel devient tellement électrique par le moindre contact, que l'action de ses propres forces répulsives et attractives suffit pour le jeter hors du vase. Il conserve cette propriété après le refroidissement, mais il la perd par l'humidité.

Borate calcique. Il est insoluble dans l'eau, fond et se vitrifie par l'effet de la chaleur. C'est ce sel qui se précipite quand on verse de l'eau de chaux dans une dissolution de borax ; d'après cela il faut bien se garder de prendre pour du phosphate ou du carbonate calcique tout précipité produit par l'eau de chaux dans la dissolution d'un sel à base alcaline.

Silicate calcique. On le rencontre dans la nature à l'état cristallisé; les minéralogistes lui ont donné le nom de *spath en tables.* Dans ce sel, l'oxigène de l'acide est double de celui de la base. On trouve dans le règne minéral encore une autre combinaison de chaux et d'acide silicique, dans laquelle celui-ci renferme trois fois autant d'oxigène que celle-là ; mais cette dernière combinaison n'est pas cristallisée, et peut fort bien n'être qu'un mélange accidentel. J'ai déja dit, à l'occasion du silicate sodique, que le silicate calcique entre dans la composition du verre.

Silicate calcique et silicate potassique. Ils forment ensemble un minéral cristallisé, connu sous le nom d'*apophyllite* ou *ichtyophtalme.* Il contient 16 pour 100 d'eau de cristallisation. Dans le silicate potassique, l'a-

cide renferme six fois, et dans le silicate calcique, trois fois autant d'oxigène que la base.

Acétate calcique. Il cristallise en aiguilles à éclat soyeux, s'effleurit facilement, et ne s'altère pas à l'air. A 100°, il se réduit en une poudre saline, blanche, qui ne contient point d'eau. Il se dissout facilement dans l'eau, moins facilement dans l'alcool.

Tartrate calcique. C'est un sel très-peu soluble dans l'eau, qui devient un peu plus soluble à la faveur d'un excès d'acide, et peut être obtenu cristallisé, mais sans excès d'acide. Quand on prépare des tartrates doubles en saturant par une autre base l'acide libre du tartre, le tartrate calcique, contenu dans le tartre, reste souvent dans la dissolution, et cristallise, après l'évaporation, en longs cristaux filiformes. Si on le dissout dans de l'acide hydrochlorique étendu, et qu'on sature ensuite l'acide par de l'ammoniaque caustique, il ne se précipite pas; mais après quelques heures on le trouve cristallisé en petits octaëdres allongés sur la paroi interne du verre. Il contient 27,42 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est quadruple de celui de la base. Si l'on verse de la potasse caustique sur du tartrate calcique, ou qu'on mêle le tartrate potassique avec de l'hydrate calcique, on obtient une dissolution qui se trouble quand on la chauffe, et qui, arrivée à un certain degré de concentration, se prend en une masse gélatineuse de beaucoup de consistance, de sorte que le vase peut être retourné sans qu'elle s'en détache; par le refroidissement elle redevient liquide et transparente.

Tartrate sodico-calcique. On l'obtient en précipitant, par le chlorure calcique, une dissolution de tartrate sodico-potassique. Ce sel double est peu soluble dans l'eau.

Pyrotartrate calcique. Il est peu soluble et se dépose au bout de quelque temps, quand on mêle le sel potassique avec une dissolution de chlorure calcique. Il est plus soluble dans un excès d'acide.

Citrate calcique. Il est peu soluble dans l'eau, se dissout dans un excès d'acide, et cristallise quand on évapore cette dissolution. En conservant cette dernière

dans un endroit humide, le sel se décompose, se moisit et laisse du carbonate calcique. Si l'on fait digérer le citrate calcique avec de l'eau, celle-ci en dissout $\frac{1}{500}$ de son poids, acquiert une saveur fade, et la propriété de ramener au bleu le papier de tournesol rougi par du vinaigre.

Malate calcique. 1° *Malate neutre.* Il est peu soluble dans l'eau. Une dissolution bouillante donne, par le refroidissement, de petits grains cristallins. Ce sel exige pour sa dissolution 147 parties d'eau froide, et 65 parties d'eau bouillante. Si l'on met plus de malate que l'eau n'en peut dissoudre, et qu'on fasse bouillir la liqueur, l'excès de sel se fond en une masse résineuse. D'après Grotthuss, le malate calcique se dissout facilement dans de l'eau qui contient d'autres sels, tels que le nitre, le sel ammoniac, le chlorure calcique, le sel marin, etc.

2° *Surmalate calcique.* On l'obtient en sursaturant d'acide le sel neutre. Il se dessèche en un vernis translucide, qui se distingue des autres sels calciques à acide végétal, par la facilité avec laquelle il se dissout dans l'eau et par son insolubilité dans l'alcool. Il ressemble à la gomme par son aspect, et sa couleur est d'un jaune clair, quelquefois brunâtre. On le rencontre dans différentes plantes, par exemple, dans la joubarbe et dans quelques espèces de sedum. Ce qui vient d'être dit ne se rapporte qu'au sel tiré des plantes; d'après Braconnot, celui qu'on prépare à l'aide de l'acide, cristallise en prismes hexagones.

Malate potassico-calcique. D'après Braconnot, on le prépare en ajoutant un peu de potasse caustique à une dissolution tiède de malate calcique neutre. Il se précipite alors un soussel double, et il reste dans la dissolution un sursel qui se dessèche en une masse gommeuse.

Malate ammonico-calcique, Il se forme quand on mêle le sel calcique avec du malate ammonique, et qu'on évapore le mélange; il se volatilise un peu d'ammoniaque, et il reste un sursel double, gommeux.

Benzoate calcique. Il cristallise en aiguilles à éclat

soyeux, s'effleurit à l'air sec, se dissout facilement dans l'eau, et possède une saveur âcre, douceâtre. Le meilleur moyen pour le préparer est de faire digérer du benjoin en poudre avec de l'eau et de la craie, réduite en poudre fine par la lévigation.

Gallate calcique. Il est insoluble dans l'eau.

Mucate calcique. De même.

Pyromucate calcique. Il est peu soluble, et cristallise en petites aiguilles, qui ne s'altèrent pas à l'air.

Succinate calcique. Il est peu soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles, et ne s'altère pas à l'air.

Formiate calcique. Il forme des cristaux inaltérables à l'air, mais qui se réduisent en une poudre blanche, quand on les expose dans un endroit chaud; il se dissout dans huit parties d'eau froide.

Séléniate calcique. Il ressemble tellement au gypse, qu'il est impossible de l'en distinguer au premier aperçu. En effet, il cristallise comme lui, possède le même degré de solubilité, et renferme 16,4 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est à celui de la base comme 2 : 1, de même que dans le gypse.

Sélénite calcique. 1° *Sélénite neutre.* Il est peu soluble, et se précipite quand on traite le carbonate calcique par l'acide sélénieux. A l'état sec, il est cristallin et doux au toucher, absolument comme le carbonate calcique obtenu par précipitation. Il entre en fusion à la chaleur rouge, et attaque alors fortement le verre; en même temps il se produit un gonflement par suite duquel la masse du verre, et non celle du sel, se remplit de bulles qui s'élargissent peu à peu, et perforent le verre, de sorte que le sel fondu s'écoule par les ouvertures. Ce phénomène remarquable, que je ne saurais expliquer d'une manière satisfaisante, est aussi produit par des sélénites magnésique et manganeux.

2° *Bisélénite calcique.* Il se dissout dans l'eau, et cristallise en prismes. Ces prismes sont inaltérables à l'air, et perdent l'excès d'acide quand on les calcine, ou qu'on les traite par l'ammoniaque caustique.

Arséniate calcique. On l'obtient comme le sel barytique, et en observant les mêmes précautions pour le préparer. La nature nous offre ce sel, soit à l'état de petites aiguilles, soit à l'état de masse confuse. Il est alors fort souvent coloré en rose par de l'arséniate cobaltique. En minéralogie il est connu sous le nom de *pharmacolithe ;* on le rencontre rarement. Ce sel contient 24 pour 100 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la base comme 3 : 1.

Biarséniate calcique. Il est soluble dans l'eau et cristallisable.

Arséniate sesquicalcique. Il est insoluble, et peut être obtenu en précipitant par l'ammoniaque la dissolution du sel neutre. L'acide arsenique y est combiné avec une fois et demie autant de base que dans l'arséniate neutre. Cet acide ne forme pas avec la chaux des sels à des degrés de saturation aussi variés que l'acide phosphorique.

Arsénite calcique. Il est insoluble, surtout quand la chaux se trouve en excès. Pour le cas d'expériences de médecine légale, il est bon de rappeler que ce sel n'est pas précipité, quand la liqueur renferme des sels ammoniques ; et, d'après Gieseke, le sel déja précipité est dissous par le nitrate, le sulfate et le chlorure ammoniques ; le carbonate et le phosphate ammoniques, au contraire, le décomposent sans le dissoudre. L'arsénite calcique précipité contient de l'eau combinée, et se dissout facilement dans les acides.

Chromate calcique. Il est très-soluble dans l'eau, et donne par l'évaporation des paillettes cristallines, à éclat soyeux et de couleur brune-jaunâtre.

Molybdate calcique. Ce sel se précipite quand on mêle un sel calcique soluble avec un molybdate alcalin. Il est insoluble dans l'eau.

Tungstate calcique. On l'obtient comme le précédent. La nature nous l'offre à l'état cristallisé. Cronstedt, qui l'a découvert, lui a donné, en raison de sa pesanteur, le nom suédois de *tungsten* (pierre pesante), d'où

l'on a tiré celui de tungstène, que les chimistes français et anglais ont donné au métal.

Antimoniate calcique. Il est très-peu soluble dans l'eau, et forme, quand on l'obtient par double décomposition, une poudre farineuse, cristalline, qui se dépose et s'attache au fond et aux parois du vase, absolument comme le carbonate calcique.

Antimonite calcique. Il est insoluble.

Tellurate calcique. De même.

Tantalate calcique. De même. On le rencontre dans le règne minéral en combinaison avec les tantalates ferreux et manganeux.

Un *surtitanate calcique* combiné avec du *silicate calcique*, forme un minéral cristallisé, connu sous le nom de *sphène* ou *titanite*. Il contient, d'après L. Gmelin, 33,5 parties de chaux, 28,5 parties d'acide titanique et 38 parties d'acide silicique.

C. *Sulfosels de calcium.*

Sulfhydrate calcique. On l'obtient en dissolvant l'hydrate ou le sulfure calciques dans le sulfide hydrique. A un certain degré de saturation, l'absorption du gaz s'arrête, même quand il y a encore de l'hydrate non dissous, et il faut alors constamment remuer la liqueur, pour lui faire absorber une nouvelle quantité de gaz. La dissolution ainsi obtenue ne cristallise ni dans le vide, ni quand on l'évapore dans un espace rempli de gaz hydrogène. On peut l'amener à un assez haut degré de concentration; mais dès que le sel tend à se déposer, il se dégage du gaz sulfide hydrique, et du sulfure de calcium cristallise en prismes à éclat soyeux. Quand on dessèche la masse saline, elle se boursoufle pendant la dessiccation, à cause du gaz qui se dégage, et l'on obtient une masse de sulfure de calcium confusément cristallisée, d'où le chlorure manganeux ne dégage pas la moindre trace de sulfide hydrique. Si l'on fait passer du sulfide hydrique à travers de l'hydrate calcique, le gaz est

absorbé, il se forme du sulfure de calcium, la masse devient humide, et l'eau mise en liberté contient en dissolution du sulfhydrate calcique; mais on a beau faire passer du gaz à travers la masse, jamais on ne parvient à transformer en sulfhydrate le sulfure de calcium solide. Il paraît donc que ce sel ne peut être obtenu sous forme solide. Si l'on mêle une dissolution saturée de chlorure calcique avec une dissolution concentrée de sulfhydrate potassique, il se forme un précipité mucilagineux, et il se dégage du gaz sulfide hydrique avec effervescence. La dissolution ne donne pas non plus des cristaux de sulfhydrate, quand on l'expose au froid. En évaporant le sulfhydrate calcique dans une atmosphère exempte de gaz acide carbonique, on obtient de longs prismes jaunes, qui sont du bisulfure de calcium.

Sulfocarbonate calcique. Le meilleur moyen de le préparer consiste à mêler le sulfure de calcium (obtenu en réduisant du gypse par le charbon), avec un peu d'eau et du sulfide carbonique en excès, et à faire digérer le mélange dans un flacon qui doit en être plein, et à une température de 30°, jusqu'à ce que tout le sulfure de calcium soit dissous. Il se forme une dissolution d'un rouge sombre, qui devient plus foncée quand on la conserve dans des flacons bouchés. Évaporée dans le vide, elle donne une masse saline d'un brun jaunâtre, qui offre des traces sensibles de cristallisation; cette masse devient d'un jaune citron clair quand on la dessèche tout-à-fait, mais reprend sa teinte primitive lorsqu'elle absorbe de l'humidité. Redissoute dans l'eau, elle laisse un résidu jaune orangé, qui est un soussel; celui-ci a une saveur plus hépatique, et se forme toutes les fois que, dans la préparation du sel neutre, on n'a pas employé un excès de sulfide carbonique. Le sel neutre se dissout dans l'alcool; il est décomposé par l'ébullition, et donne un dépôt de carbonate calcique.

Sulfocyanhydrate calcique. Il se forme quand on décompose le sel ammonique par l'eau de chaux, en prenant les précautions indiquées à l'occasion du sel po-

tassique. Évaporé dans le vide, il donne une masse transparente, gommeuse, qui attire promptement l'humidité de l'air.

Sulfarséniate calcique. 1° *Sulfarséniate neutre.* Il ressemble parfaitement au sel barytique, et se dessèche en un sirop transparent, peu coloré, qui jaunit sur les bords quand l'évaporation spontanée se prolonge, et finit par se durcir et se transformer en une masse jaune, opaque, laquelle abandonne son eau à 60°; à l'air elle reprend l'eau perdue, se gonfle en même temps, se fendille et se détache du verre. Une dissolution de la consistance d'un sirop, a été exposée pendant plusieurs jours à un froid de — 10°, sans donner des cristaux ni se congeler.

2° *Sulfarséniate sesquicalcique.* Il est très-soluble dans l'eau, et ne cristallise pas. Il prend naissance, quand on fait digérer le sel neutre avec un excès de sulfure de calcium, et qu'on évapore la dissolution filtrée. On l'obtient aussi en versant de l'alcool dans la dissolution; dans ce dernier cas, il se dépose sous forme sirupeuse ou pulvérulente, suivant la quantité d'eau combinée qu'il contient. Le sulfarséniate neutre se dissout dans l'alcool, et ne donne du soussel que quand la dissolution en contient. On n'a pu se procurer du bisulfarséniate calcique, ni à l'aide de l'alcool, ni par l'ébullition avec un excès de sulfide arsenique. A la chaleur rouge, le sel neutre, soumis à la distillation, donne un résidu incolore, qui paraît être un sel surbasique anhydre. Calciné au contact de l'air, il se décompose et donne une masse de gypse, dont le poids est presque égal à celui du sel employé; mais cette décomposition s'opère très-difficilement, et après une calcination prolongée le résidu contient encore du sulfide arsenique.

Sulfarsénite calcique. Le meilleur moyen de le préparer, consiste à faire macérer du sulfide arsénieux avec de l'hydrate calcique et de l'eau; l'arsénite calcique qui se forme en même temps, reste sans se dissoudre. La dissolution est incolore, et donne, par l'évaporation spon-

tanée, de petits cristaux penniformes de soussel, entre lesquels le sel neutre se dessèche en une masse brune, nullement cristalline. Le sel neutre se combine à l'aide de la macération, avec une plus grande quantité de sulfide arsénieux, et devient jaune, mais il ne tarde pas à déposer une poudre brune. Si on l'abandonne alors à l'évaporation spontanée, il devient peu à peu d'un rouge brun clair; et laisse, quand on le traite par l'eau, de l'hyposulfarsénite calcique, tandis qu'il se dissout du sulfarséniate. Si avant de la livrer à l'évaporation, on précipite cette dissolution par l'alcool, le précipité qu'on obtient, devient brun après quelques instans. Si l'on ajoute de l'alcool à la dissolution filtrée d'un sel avec excès de sulfure calcique, il se forme un précipité blanc, composé de 29,80 parties de sulfure calcique, 33,55 de sulfide arsénieux et 36,65 d'eau; on voit par-là que dans les soussulfarsénites les radicaux du sulfide et de la base sont dans les mêmes proportions relatives que dans les sulfarséniates et arséniates. L'eau de ce sel contient une quantité d'oxigène quintuple de celle qui serait nécessaire pour transformer le calcium en chaux. La dissolution alcoolique ne renferme point de bisulfarsénite, mais du sulfarsénite neutre.

Hyposulfarsénite calcique. C'est une poudre brun-rougeâtre, insoluble dans l'eau.

Sulfomolybdate calcique. Préparé comme le sel barytique, il donne pareillement un sel sursaturé, qui cristallise pendant le refroidissement de la dissolution bouillante, filtrée toute chaude. Il consiste en aiguilles cristallines, transparentes, fines, courtes, brillantes, d'un rouge cinabre, qui ne s'altèrent pas à l'air, ni quand on les chauffe jusqu'à 100°. L'acide hydrochlorique les noircit, parce qu'il en sépare du sulfide molybdique.

La liqueur refroidie où ces cristaux ont pris naissance, donne, par l'évaporation, une nouvelle quantité de cristaux, et ce qui reste, en définitive, est la combinaison neutre qui se dessèche en un vernis translucide, d'un rouge foncé.

Hypersulfomolybdate calcique. Il ne se précipite

pas de suite lorsqu'on mêle le sel potassique avec du chlorure calcique. Mais si l'on ajoute de l'alcool au mélange, la liqueur se trouble légèrement, et, au bout de douze heures, elle a déposé une poudre rouge-cinabre peu soluble dans l'eau.

Sulfotungstate calcique. On l'obtient comme le sel barytique et le sel strontique. Il se dessèche en une masse jaune-pâle, se dissout facilement dans l'eau et en petite quantité dans l'alcool. Avec un excès de sulfide il forme une combinaison brun-rougeâtre, qui ne cristallise non plus que le sel neutre. L'ammoniaque forme dans la dissolution de ce sel un précipité jaune-clair, pulvérulent, qui est un sel basique.

Sulfotellurate tricalcique. On le prépare comme le sel strontique. Il se dessèche en une masse jaune, non cristalline, qui se décompose promptement à l'air.

VIII. *Sels de magnésium.*

Les sels de magnésium ont une saveur amère et désagréable, qui diffère entièrement de celle des autres sels. A la température ordinaire ils ne sont pas précipités par les bicarbonates alcalins, et ils ne le sont qu'incomplètement par les carbonates. L'ammoniaque versée dans la dissolution d'un sel de magnésium neutre, en précipite une partie de la magnésie, et la quantité du précipité dépend de celle d'ammoniaque en excès qu'on a employée. Les dissolutions étendues auxquelles on a ajouté une certaine quantité d'un acide, ou d'un sel ammonique, ne sont pas précipitées par l'ammoniaque caustique, à moins qu'on n'en mette un très-grand excès. Le meilleur réactif pour découvrir la magnésie, est le sousphosphate ammonique, ainsi que je le ferai voir en parlant du phosphate ammonico-magnésique. Les sels de magnésium, calcinés au chalumeau avec un peu de nitrate cobaltique, deviennent d'un rose pâle quand ils ne contiennent pas en même temps une autre base.

A. *Sels haloïdes de magnésium.*

Chlorure magnésique (muriate de magnésie). On l'obtient à l'état anhydre, en faisant passer du gaz chlore ou de l'acide hydrochlorique gazeux sur de la magnésie chauffée au rouge. Dans le premier cas, il se dégage de l'oxigène, dans le deuxième, de l'eau. On l'obtient aussi, quand on chauffe dans une cornue un mélange intime de magnésie avec le double de son poids de sel ammoniac. Lorsqu'on verse de l'eau sur ce sel, il s'échauffe beaucoup et se dissout; mais on ne peut ensuite le dessécher sans le décomposer. Par la voie humide on le prépare, soit en dissolvant la magnésie dans l'acide hydrochlorique, soit en faisant un mélange de deux parties de sulfate magnésique avec une partie de sel marin, le dissolvant dans quatre parties et demie d'eau bouillante, et évaporant la liqueur, jusqu'à ce qu'il n'en reste que quatre parties, après quoi on expose la dissolution à un froid de — 3°. Le sulfate sodique cristallise, tandis que le chlorure magnésique reste dissous. C'est un des sels les plus déliquescens, et il est très-difficile de le faire cristalliser. Les cristaux affectent la forme d'aiguilles, et contiennent 39,43 pour cent d'eau, dont l'oxigène est quintuple de celui que le magnésium exigerait pour se convertir en magnésie. Sa saveur est amère. Il exige, pour se dissoudre, 0,273 parties en poids d'eau bouillante, 0,658 d'eau froide, et deux parties d'alcool. Pendant la dessiccation, il abandonne une partie de son acide, et la presque totalité s'échappe quand on le chauffe jusqu'au rouge. Calciné dans une cornue, il donne un résidu qui s'échauffe légèrement quand on verse de l'eau dessus, et qui contient encore un peu de chlore, mais ne se dissout point dans l'eau. On s'en est quelquefois servi dans l'analyse des minéraux, pour séparer la chaux de la magnésie; à cet effet, on dissolvait les terres dans l'acide hydrochlorique, on évaporait la dissolution, et on faisait rougir la masse saline; en reprenant le résidu par l'eau, la magnésie

restait sans se dissoudre. Mais cette méthode n'est pas suffisamment exacte. Les eaux de la mer et de beaucoup de sources contiennent du chlorure magnésique en dissolution.

Chlorure magnésico-potassique. Ce sel cristallise d'une dissolution concentrée des deux sels, sous forme d'octaëdres irréguliers, qui contiennent de l'eau de cristallisation. Dans ce sel double, le chlorure magnésique contient deux fois autant de chlore que le chlorure potassique; l'eau de cristallisation renferme six fois autant d'oxigène qu'il en faudrait pour oxider les deux bases. Il est décomposé par l'eau. A l'air, le chlorure magnésique se liquéfie et se sépare du chlorure potassique, qui reste sous forme pulvérulente.

Chlorure magnésico-ammonique. C'est un sel double cristallisé, qui ne s'altère pas à l'air et exige six parties d'eau pour se dissoudre.

Bromure magnésique. C'est un sel déliquescent qui, de même que le chlorure, abandonne un peu d'acide hydrobromique pendant l'évaporation, et passe à l'état de soussel.

Iodure magnésique. On ne le connaît qu'en combinaison avec l'eau. Il cristallise difficilement, se liquéfie à l'air et se décompose, pendant la dessiccation, en donnant naissance à de l'acide hydriodique et à de la magnésie. Si l'on ajoute de l'iodate magnésique à une dissolution de ce sel, il se forme un précipité d'un brun cramoisi, qu'on a regardé comme composé d'iode et de magnésie, mais qui peut aussi bien être un mélange de magnésie et de biiodure de magnésium. Si on chauffe ce précipité, après l'avoir séché, il dégage de l'iode, et laisse de la magnésie. Si on le fait bouillir avec de l'eau, on obtient de l'iodate et de l'iodure magnésiques, et il reste un peu de magnésie en non-solution.

Fluorure magnésique. Il ne se dissout, ni dans l'eau, ni dans un excès d'acide hydrofluorique. Il n'est pas décomposé par la chaleur rouge.

Fluorure borico-magnésique. Il est très-soluble dans

l'eau et cristallise en gros prismes quand on évapore sa dissolution, à une douce chaleur. Sa saveur est amère comme celle de la plupart des sels de magnésium.

Fluorure silicico-magnésique. C'est un sel très-soluble, qui forme, après l'évaporation, une masse transparente, gommeuse, qui se redissout sans résidu. Le règne minéral nous offre une combinaison du fluorure magnésique basique avec le silicate magnésique; elle est connue sous le nom de *chondrodite.*

Fluorure titanico-magnésique. Il se dissout facilement dans l'eau; sa dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, cristallise en longues aiguilles, qui ne se redissolvent pas complètement dans l'eau.

Fluorure tantalico-magnésique. Il est décomposé par l'évaporation, et dépose une combinaison peu soluble, dont la composition est encore inconnue.

Cyanure magnésique. Il se forme par la dissolution de l'hydrate magnésique dans l'acide hydrocyanique. Il est inconnu sous forme solide; la chaleur pendant l'évaporation et l'acide carbonique de l'air le décomposent.

B. *Oxisels de magnésium.*

Sulfate magnésique (sel amer, sel d'Angleterre, de Seidlitz, d'Epsom). On le trouve dans l'eau de la mer, et dans différentes sources, par exemple à Epsom en Angleterre, à Seidlitz en Bohême; on l'extrait de ces sources par l'évaporation. Le sulfate magnésique du commerce s'humecte volontiers à l'air, parce qu'il contient du chlorure en mélange. Le sel purifié forme des prismes rectangulaires à quatre pans, et a plutôt de la tendance à s'effleurir. Haidinger et Mitscherlich ont fait voir que quand ce sel cristallise au dessous de 15°, on obtient les cristaux ci-dessus mentionnés, qui appartiennent au système prismatique, tandis que quand la cristallisation s'opère à une température de 25° à 30°, les cristaux ont une forme tout autre, qui appartient au système hémiprismatique. Dans les deux cas, la quantité d'eau de cristallisation est la même; mais quand on chauffe jusqu'à

51°, 5 les cristaux obtenus à 30°, ils deviennent tout-à-coup opaques et très-friables, sans perdre de leur eau de cristallisation; en même temps leurs molécules prennent la forme qui appartient au système prismatique (*voyez* le sulfate niccolique). Cent parties d'eau à zéro en dissolvent 25, 76 du sel cristallisé, et pour chaque degré au-dessus de zéro l'eau en prend 0, 47816 partie en plus. Au feu, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, puis se dessèche; à une très-haute température, il se fond en un émail. Il contient 0,5122 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la base comme 7 : 1. Si l'on verse quatre parties d'acide sulfurique fumant de Nordhausen sur une partie de magnésie caustique, et qu'on remue promptement le mélange, la masse s'échauffe jusqu'au rouge, d'après Westrumb. La terre calcinée ne se dissout que très-lentement dans de l'acide sulfurique étendu. Ce sel est d'un fréquent usage en médecine : parmi les sels, c'est le meilleur laxatif. Une grande partie du sulfate magnésique qu'on rencontre dans le commerce, vient de Nice en Italie; on l'extrait des schistes de magnésie silicifères, qui contiennent en même temps du sulfure de fer; à cet effet, on les grille, on les expose pendant quelque temps à l'air, et on les lessive, après quoi on fait cristalliser le sel. Le sulfate magnésique, ainsi obtenu, est versé dans le commerce et employé tel en médecine; il est cependant très-impur. Si l'on ajoute, par exemple, une petite quantité de potasse à la dissolution de ce sel, il se forme un précipité verdâtre, qui jaunit à l'air, et consiste en oxide ferrique. En faisant passer du gaz sulfide hydrique à travers la dissolution, on obtient un faible précipité de sulfure de cuivre, noir ou brun. Ces précipités proviennent de la pyrite de fer et des minerais de cuivre, qui se trouvent disséminés dans les schistes magnésifères. Pour débarrasser le sel de ces impuretés, il faut le calciner pendant quelque temps au rouge naissant et l'exposer à l'air; par ce moyen, les sels de fer et de cuivre sont décomposés, en même temps qu'une très-petite portion du sel magnésique; on traite le résidu par l'eau bouillante, et on

fait cristalliser le sel. Il est pur quand sa dissolution ne prend pas une teinte pourpre ou noire par l'infusion de noix de galle. L'eau-mère de l'alun contient aussi une grande quantité de sulfate magnésique, et Bergman avait énoncé l'opinion que l'exploitation d'une seule mine d'alun pourrait fournir du sulfate magnésique à toute l'Europe. Mais il paraît que Bergman s'était trompé relativement à la quantité de ce sel contenu dans l'eau-mère de l'alun; car une extraction de ce sel, établie dans une fabrique d'alun en Suède, fut bientôt abandonnée, parce que le produit en était trop peu considérable. Si l'on ajoute un grand excès d'ammoniaque à une dissolution de sulfate magnésique, il se précipite un hydrate grenu, qui contient 1,6 pour cent d'acide sulfurique, dont on ne peut le débarrasser par le lavage. Serait-ce un sel basique?

Sulfate potassico-magnésique. On obtient ce sel double en dissolvant dans l'eau deux parties de sulfate potassique et une partie de sulfate magnésique, et en évaporant la liqueur pour la faire cristalliser. Les cristaux de ce sel double ont une forme très-compliquée; ils ne s'altèrent pas à l'air, et contiennent 26, 7 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui des bases comme 6 : 1. L'acide s'y trouve partagé également entre les deux bases.

Sulfate sodico-magnésique. Il cristallise en rhomboëdres, ne s'altère pas à l'air, décrépite quand on le chauffe, mais n'entre pas en fusion. Ce sel contient 29 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de chaque base comme 6 : 1. Il est soluble dans trois parties d'eau froide.

Sulfate ammonico-magnésique. La magnésie a beaucoup de tendance à former des sels doubles avec l'ammonium. Si l'on mêle une dissolution saturée de sulfate magnésique avec une dissolution saturée de sulfate ammonique, il se précipite un sel en petits cristaux. Si l'on mèle les sels en dissolutions moins concentrées, le sel double reste dissous, et en évaporant la dissolution on obtient des cristaux qui ont la même forme que ceux du sel double potassique. L'acide y est partagé également

entre les bases, et le sel contient 38 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui de la magnésie comme 8 : 1.

Hyposulfate magnésique. Il cristallise, quoique difficilement, en cristaux réguliers, qui sont inaltérables à l'air, et se dissolvent à la température de 13° dans 0,85 partie d'eau. Ils contiennent 36, 77 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la terre comme 6 : 1.

Sulfite magnésique. C'est un sel peu soluble, qui a une saveur terreuse, peu salée, avec un arrière-goût sulfureux. Il s'altère lentement à l'air, dont il absorbe l'oxigène. Il se dissout dans un excès d'acide sulfureux; la dissolution donne, après l'évaporation, des cristaux transparens. Le sel cristallisé se dissout dans 20 parties d'eau froide et dans beaucoup moins d'eau bouillante; la dissolution absorbe promptement de l'oxigène, et à l'air les cristaux se réduisent extérieurement en poussière. Quand on chauffe les cristaux, ils perdent d'abord leur eau de cristallisation, puis la masse devient molle et flexible comme de la gomme. Si l'on expose le sel en vases clos à une température plus élevée, l'acide sulfureux se volatilise, et la terre reste à l'état de pureté.

Sulfite ammonico-magnésique. On l'obtient, soit en mêlant les dissolutions des deux sels, soit en saturant par de l'ammoniaque une dissolution acide du sel précédent. Les cristaux sont transparens et peu solubles dans l'eau.

Hyposulfite magnésique. On prépare ce sel, en versant de l'acide sulfureux dans une dissolution aqueuse de sulfure de magnésium, jusqu'à ce que celle-ci soit décolorée. Le sel est peu soluble dans l'eau, et forme des cristaux qui ne sont pas déliquescens.

Nitrate magnésique. On le trouve dans l'eau-mère du salpêtre; j'en ai aussi trouvé dans les eaux de fontaine de Stockholm. On peut le faire cristalliser, en évaporant jusqu'à consistance sirupeuse une quantité un peu considérable de la dissolution, et la laissant refroidir lentement. Les cristaux s'humectent à l'air, plus promp-

tement qu'aucun autre sel. Il a une saveur amère, se dissout dans neuf parties d'alcool à 0,84, mais très-peu dans de l'alcool anhydre. Quand on le chauffe il se réduit en une poudre saline blanche, et perd, avec son eau de cristallisation, une partie de son acide. Par une forte calcination, l'acide est entièrement détruit, et la terre reste pure. Le sel cristallisé contient une quantité d'eau qui n'a pas encore été déterminée.

Nitrate ammonico-magnésique. On le prépare comme les sels doubles précédens. Il se dissout dans onze parties d'eau froide et dans beaucoup moins d'eau bouillante; à l'air, il s'humecte lentement.

Phosphate magnésique. Il se trouve dans les parties solides et liquides des animaux, quoique en quantité beaucoup moins considérable que le phosphate calique, et, en proportion relative un peu plus forte, dans les semences des différentes espèces de graminées. Le meilleur moyen pour l'obtenir sous forme cristalline, est de verser goutte à goutte de l'acide phosphorique dans une dissolution d'acétate magnésique, et de faire évaporer la dissolution. On peut aussi mêler des dissolutions saturées et chaudes de phosphate sodique et de sulfate magnésique; au bout de quelques heures, la liqueur dépose des cristaux de phosphate magnésique, qui s'effleurissent lentement à l'air, et contiennent 51 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la magnésie comme 7 : 1. Il se dissout dans 15 parties d'eau froide; l'eau bouillante le décompose en soussel insoluble, et en sursel qui se dissout. Ce dernier n'a pas été soumis à un examen ultérieur.

Phosphate sesquimagnésique. On le rencontre à l'état cristallisé dans la nature, et on le connaît en minéralogie, sous le nom de *wagnérite*. Il est très-rare. A un feu violent il fond en un verre limpide.

Phosphate ammonico-magnésique. 1° *Phosphate neutre.* On le prépare en mêlant des dissolutions chaudes, de sulfate magnésique et de phosphate ammonique, qui ne sont pas trop étendues; par le refroidis-

sement le sel se dépose sous forme d'une poudre farineuse composée de petites aiguilles. Il a été peu examiné, et on le confond ordinairement avec le sel suivant. Dans ce sel, l'acide est également partagé entre les bases, et il contient 25 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est quadruple de celui de la magnésie.

2° *Phosphate ammonico-magnésique bibasique.* Ce sel se trouve dans différentes concrétions animales, et se dépose, sous forme de petites aiguilles, de l'urine en putréfaction. On le prépare, en ajoutant, soit du sousphosphate ammonique, soit un mélange d'ammoniaque ou de carbonate ammonique et de phosphate sodique, à la dissolution d'un sel magnésique. Le sel double se précipite après quelques instans, et continue pendant quelque temps à se déposer; mais il n'est totalement précipité que quand la liqueur contient un excès du réactif précipitant. Il forme une poudre farineuse, cristalline, qui se dépose aussi sur la paroi interne du verre. Si l'on passe avec un corps dur, par exemple, avec une baguette de verre, sur la paroi interne du verre, au moment même où l'on mêle les liqueurs, les traces deviennent visibles, lorsque le sel s'est déposé. Wollaston a proposé de se servir de cette propriété pour reconnaître la présence de la magnésie dans une dissolution. On verse quelques gouttes de la liqueur qu'on veut essayer sur un disque de verre, on y ajoute le sousphosphate ammonique, et avec une baguette, on trace, au fond du mélange liquide, des caractères sur le verre. Après quelque temps, ces traces deviennent visibles, même quand la quantité de magnésie est si petite, qu'on n'aperçoit pas de précipité. La cause de ce phénomène est mécanique, et tient probablement à ce que le verre se couvre de cristaux microscopiques, dont les facettes prennent une autre position sur les traces, par des raisons dont il n'est pas facile de se rendre compte. Cette propriété n'appartient pas seulement à ce sel ; tous les précipités qui ne se forment pas instantanément, et qui consistent en une espèce de cristallisation à grains extrêmement fins, pro-

duisent ce phénomène, tandis qu'il n'a jamais lieu, quand les précipités sont floconneux. Le sel précipité est entièrement insoluble dans une liqueur contenant du phosphate ammonique ou du phosphate ammonico-sodique, et quand la dissolution renferme un excès suffisant d'un de ces phosphates, on peut être sûr que toute la magnésie est précipitée. En revanche, ce sel double se dissout en petite quantité dans l'eau pure, et c'est pour cela que la liqueur filtrée est troublée par les eaux de lavage qui y arrivent au bout d'un certain temps, parce que le sel dissous est alors précipité de nouveau. Aucun autre sel, qu'un phosphate, ne l'empêche de se redissoudre dans l'eau. Il contient 38 pour cent d'eau; soumis à la calcination, il perd 52,44 pour cent d'eau et d'ammoniaque, et laisse 47,56 pour cent de phosphate magnésique neutre. L'eau contient cinq fois autant d'oxigène que la magnésie, et l'ammoniaque suffit exactement pour former un sel neutre avec l'acide phosphorique du sel magnésique. Si l'on calcine doucement ce sel double, après l'avoir bien lavé, l'ammoniaque et l'eau se dégagent avant que la masse ne soit arrivée au rouge; en élevant alors la température subitement jusqu'au rouge, on aperçoit ce phénomène de lumière dont il a été question plusieurs fois, et particulièrement à l'article de la zircone, des oxides chromique, ferrique, etc. Plusieurs chimistes ont tiré parti de la précipitation de ce sel double, pour déterminer la quantité de magnésie dans les expériences analytiques. Ce sel étant soluble dans l'eau pure, cette méthode est nécessairement inexacte; mais l'erreur qui résultait de son emploi, a presque toujours été corrigée par une autre erreur, qui consiste, en ce qu'on admettait assez généralement, que le résidu calciné de sel magnésique contenait 40 pour cent de magnésie, tandis qu'il n'en contient réellement que 36,67 pour cent. La perte provenant du lavage se trouvait ainsi compensée, mais seulement d'une manière approximative et variable. Mais si la précipitation du sel ne fournit pas à l'analyse un

moyen pour séparer la magnésie, elle est la réaction la plus sûre pour reconnaître la présence de cette terre. On commence par ajouter du sel ammoniac à la liqueur qu'on veut essayer, puis on y verse de l'ammoniaque en très-faible excès, et on la filtre s'il s'est formé un précipité; on y ajoute ensuite de l'oxalate ammonique, on sépare par la filtration le précipité d'oxalate calcique, si toutefois il s'en produit, et on verse dans la liqueur du phosphate sodique ou ammonique avec excès de base. La liqueur se trouble à l'instant même, lorsqu'elle renferme beaucoup de magnésie; mais quand elle n'en contient que des traces, le précipité ne devient visible, qu'au bout de quelque temps, et surtout sur les parois du verre. Dans tous les cas, il faut mettre un excès du réactif précipitant proportionnel au volume de la liqueur, précaution sans laquelle le sel magnésique ne devient pas complètement insoluble.

Phosphite magnésique. Il est peu soluble, car il exige 400 parties d'eau pour se dissoudre, et se dépose pendant l'évaporation, sous forme d'une croûte transparente, cristalline. Il contient beaucoup d'eau de cristallisation. Calciné dans une cornue, il produit un phénomène de lumière très-vif, donne un dépôt de phosphore, et se transforme en phosphate. Il s'unit au *phosphite ammonique*, pour donner naissance à un sel double, peu soluble et cristallisable.

Hypophosphite magnésique. On le prépare en faisant bouillir l'oxalate avec de l'hypophosphite calcique. Il se dissout facilement dans l'eau, et cristallise en octaëdres réguliers, volumineux, qui s'effleurissent à l'air. Il contient 54,92 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui de la base comme 8 : 1.

Chlorate magnésique. Pour le préparer on verse une dissolution de chlorate potassique saturée, bouillante, dans une dissolution de fluorure silicico-magnésique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Le sel ressemble au chlorate calcique; il a été peu examiné.

Chlorite magnésique. Quand l'hydrate magnésique

absorbe du chlore, il se produit une combinaison avec excès de base, qui cède à l'eau un composé neutre, lequel, d'après H. Davy, serait préférable au sel calcique correspondant pour blanchir les toiles de coton destinées à recevoir une couleur rouge intense, ou une autre couleur délicate. J'ignore jusqu'à quel point cette observation est fondée; mais le sel calcique n'a jamais été remplacé en grand par le sel magnésique.

Iodate magnésique. Sel insoluble, peu examiné jusqu'à ce jour.

Carbonate magnésique. On le rencontre dans la nature, presque toujours sous forme d'une masse blanche, à cassure terreuse, qui est connue sous le nom de *magnésite ;* il affecte moins souvent la forme de cristaux rhomboëdriques, semblables à ceux du carbonate calcique, et plus rarement encore on le trouve à l'état de cristaux contenant de l'eau de cristallisation. Pour se procurer du carbonate magnésique, on précipite un sel magnésique, à l'aide de l'ébullition, par du carbonate potassique, on lave bien le précipité, on le délaie dans de l'eau et on fait arriver dans le mélange un courant d'acide carbonique, jusqu'à ce que tout le précipité soit dissous. On obtient ainsi une dissolution limpide de *bicarbonate magnésique*, qui a une saveur amère, comme tous les sels magnésiques. Ce sel ne peut être obtenu sous forme solide; car si l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, la moitié de l'acide carbonique se volatilise en même temps que l'eau, et le *carbonate neutre* cristallise en petits prismes hexagones, à sommets droits. Ces cristaux renferment 38,92 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la magnésie comme 3 : 1. A l'air sec, ils perdent leur eau, à une douce chaleur, et deviennent d'un blanc laiteux et opaques, tout en conservant leur forme et leur acide carbonique. L'eau froide les décompose en bicarbonate qui se dissout, et en sel contenant moins d'acide carbonique qui reste; l'eau bouillante produit la même combinaison, avec dégagement de gaz acide carbonique,

et sans rien dissoudre. Ce sel, moins riche en acide carbonique, a reçu le nom de *magnesia alba.*

La magnesia alba est une combinaison chimique de carbonate et d'hydrate magnésiques. Quand on précipite la dissolution d'un sel magnésique par un carbonate alcalin, on devrait obtenir le carbonate neutre; mais on a vu que celui-ci est décomposé par l'eau, d'où il résulte que le carbonate alcalin précipite la terre incomplètement, et qu'il reste du bicarbonate magnésique dans la dissolution. C'est pour cette raison qu'on a prescrit d'opérer la précipitation par le carbonate alcalin, à l'aide de l'ébullition; en continuant celle-ci pendant assez long-temps, le précipité finit par se transformer en une combinaison fixe et inaltérable par une ébullition ultérieure; cette combinaison est la *magnesia alba*, composée de 44,75 parties de magnésie, 35,77 d'acide carbonique, et 19,48 d'eau. Sa composition ne peut être comparée à celle des soussels ordinaires; elle résulte d'une combinaison chimique de l'hydrate magnésique avec une certaine quantité de carbonate magnésique neutre contenant de l'eau de cristallisation (dans ce carbonate l'oxigène de l'eau est égal à celui de la magnésie) dans une proportion telle, que le carbonate magnésique renferme trois fois autant de terre que l'hydrate, de sorte que le carbonate magnésique cristallisé et qui contient de l'eau combinée, perd un tiers de son acide carbonique et les deux tiers de son eau quand il est décomposé par l'eau bouillante. Quelques chimistes regardent ce composé comme un soussel, dans lequel il y a une fois et demie autant de base que dans le sel neutre; mais les carbonates ne possèdent pas ce multiple, et en outre on connaît encore d'autres combinaisons entre un carbonate et un hydrate, comme nous le verrons à l'article des carbonates de cuivre et de zinc, et dans aucune de ces combinaisons les sels ne se trouvent entre eux, ou la base à l'acide carbonique, dans le même rapport que dans ce cas. Ajoutons en-

core que comme les hydrates constituent réellement une classe particulière de sels, on ne peut pas dire qu'il est inconséquent d'admettre un arrangement intérieur des combinaisons, d'après lequel les hydrates s'unissent aux sels produits par les acides les plus faibles, pour donner naissance à des sels doubles, hypothèse qui a encore d'autres considérations pour elle.

Presque toute la magnesia alba employée en médecine est préparée en grand, soit en Bohême, soit en Angleterre, et précipitée des eaux de source qui contiennent du sulfate magnésique. Ainsi obtenue, elle est très-blanche, légère et volumineuse; mais pour l'avoir dans cet état, il est nécessaire d'employer des dissolutions très-étendues et bouillantes, précaution sans laquelle elle est grenue, quoique toujours assez légère. Si l'on se sert de carbonate sodique pour opérer la précipitation, il faut laisser un excès de sulfate magnésique dans la liqueur; si au contraire on emploie le carbonate potassique, celui-ci peut être mis en excès. Le carbonate neutre et la magnesia alba perdent l'acide carbonique au rouge naissant. Selon Fyfe, la magnesia alba se dissoudrait dans 2500 parties d'eau à 18°, tandis qu'elle en exigerait 9000 d'eau bouillante pour sa dissolution, de sorte qu'il conviendrait de ne la laver qu'à l'eau bouillante. Il est incontestable que la magnesia alba se dissout jusqu'à un certain point dans l'eau, mais d'autres chimistes ne sont pas arrivés au même résultat que Fyfe. Dans ce cas, tout dépend du lavage plus ou moins parfait qu'on avait fait subir à la magnesia alba soumise à l'expérience; car si elle contenait encore du carbonate neutre, le résultat devait être tout différent.

Carbonate potassico-magnésique. Ce sel se forme quand on mêle une dissolution de nitrate ou de chlorure magnésique avec un excès de bicarbonate potassique en dissolution saturée, et qu'on abandonne la liqueur à elle-même. Au bout de quelques jours le sel double se déposé sous forme de gros cristaux réguliers. Il est in-

soluble dans l'eau, qui le décompose, dissout des bicarbonates potassique et magnésique et laisse de la magnésia alba. Il est d'abord insipide, mais prend une saveur alcaline, à mesure qu'il est décomposé par la salive. A la température de 100°, il perd son eau de cristallisation, et devient d'un blanc laiteux, sans changer de forme. Il est décomposé par la calcination et fournit un mélange de magnésie pure et de carbonate potassique. Dans ce sel, 35,34 pour cent de bicarbonate potassique sont combinés avec 33,06 pour cent de carbonate magnésique; les deux bases contiennent les mêmes quantités d'acide carbonique, mais l'oxigène de la magnésie est à celui de la potasse comme 2 : 1. En outre, ce sel renferme 31,6 pour cent d'eau, contenant neuf fois autant d'oxigène que l'alcali, et trois fois autant que les deux bases.

Carbonate sodico-magnésique. On le prépare comme le sel précédent; mais il résiste mieux que lui au lavage et à l'ébullition. Mosander a fait voir qu'en dissolvant dans l'eau une quantité connue d'un sel magnésique, précipitant la dissolution par du carbonate sodique en excès, et la faisant bouillir bien long-temps, on obtient, après un lavage prolongé, suivi de la calcination, un résidu dont le poids est beaucoup plus fort que celui de la magnésie contenue dans le sel employé, malgré que l'eau de lavage contienne beaucoup de magnésie en dissolution. Cela tient à ce qu'il se forme pendant la précipitation une certaine quantité d'un sel double qui n'est pas décomposé par l'ébullition, et qui se décompose très-lentement pendant le lavage, avec formation d'un sel acide plus soluble. Il n'est donc pas avantageux d'employer, dans les essais chimiques, le carbonate sodique, pour précipiter la magnésie, et si on a opéré ainsi, il faut faire rougir le précipité, et le laver ensuite; le carbonate sodique est alors dissous, tandis que la magnésie reste.

Carbonate ammonico-magnésique. On le prépare comme les sels précédens; il cristallise comme le sel potassique, mais ordinairement en cristaux très-pe-

tits. L'eau le décompose, surtout à l'aide de l'ébullition; chauffé seul, il dégage du carbonate ammonique, perd de l'eau, et se réduit en une poudre farineuse.

Carbonate calcico-magnésique. Il forme un sel double très-répandu dans le règne minéral, connu sous le nom de *dolomie.* Il affecte la même forme que le carbonate calcique, et sa composition est presque toujours telle, que les deux bases contiennent la même quantité d'oxigène.

Oxalate magnésique. Il est insoluble, et se précipite quand on fait digérer l'acide oxalique avec de la magnesia alba, ou qu'on mêle un sel magnésique avec de l'oxalate potassique neutre.

Oxalate ammonico-magnésique. Il est soluble dans l'eau. En mêlant une dissolution concentrée de chlorure magnésique avec de l'oxalate calcique, le sel double se dépose, au bout de quelques heures, sous forme de petites aiguilles, ou bien sous forme de croûte, quand on évapore la dissolution. Le sel sec est très-peu soluble dans l'eau, et en exige 480 parties pour sa dissolution; mais on peut l'obtenir dissous dans une quantité d'eau beaucoup moins grande, par exemple, en le dissolvant dans l'acide nitrique ou hydrochlorique étendus, et saturant l'acide par l'ammoniaque. C'est sur cette propriété qu'est fondée la séparation de la chaux d'avec la magnésie, au moyen de l'oxalate ammonique.

Borate magnésique. On l'obtient en faisant digérer l'acide borique avec de l'hydrate magnésique, ou en mêlant une dissolution concentrée de chlorure magnésique avec une dissolution de borate ammonique. Peu à peu il se dépose une poudre cristalline, qui décrépite quand on la chauffe, puis se fond et se vitrifie à une température plus élevée. L'alcool, avec lequel on met digérer ce sel, lui enlève une partie de l'acide borique, et laisse une combinaison basique. Les sels magnésiques ne sont pas précipités par la dissolution du borate sodique.

Borate sesquimagnésique. On le trouve dans le

règne minéral, dans les couches de gypse près Luneburg et Segeberg. Il s'y présente cristallisé en cubes, ou sous d'autres formes qui dérivent du cube. L'action de la chaleur le rend électrique. Il ne contient point d'eau de cristallisation, est très-dur et fond à la chaleur rouge, en un verre rempli de bulles. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *boracite*.

Si on mêle, à la température ordinaire de l'air, une dissolution de borate sodique avec une dissolution de sulfate magnésique, on obtient, d'après Léopold Gmelin, quand le borate est prédominant, et qu'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée, un sel cristallisé en octaëdres rectangulaires, qui s'effleurit à l'air; tandis que quand il y a dans la liqueur un excès de sel magnésique, le sel qui cristallise affecte la forme de tétraëdres irréguliers, qui ne s'altèrent pas à l'air. Ces sels réagissent à la manière des alcalis; leur saveur est alcaline et amère. Si on chauffe leur dissolution, il s'en précipite du borate magnésique, qui se redissout pendant le refroidissement de la liqueur. Plus la liqueur contient de borate sodique, et plus elle est étendue, plus aussi elle se trouble par l'action de la chaleur. Gmelin regarde ces sels comme des sels doubles à deux acides et deux bases.

Silicate magnésique. On le trouve dans le règne minéral, sous des formes et à des degrés de saturation différens. 1° Le minéral dans lequel l'acide et la terre sont combinés dans les proportions où ils contiennent tous les deux la même quantité d'oxigène, est très-dur et se rencontre ordinairement dans les terrains volcaniques, plus rarement à l'état cristallisé; il est connu sous le nom d'*olivine* ou *chrysolithe*, et se fait remarquer par son peu de fusibilité. 2° La combinaison fossile dans laquelle l'acide silicique contient trois fois autant d'oxigène que la terre, forme la *stéatite* ou *serpentine*, quand elle ne renferme point d'eau, et l'*écume de mer*, quand elle contient une quantité d'eau dont l'oxigène est à celui de la terre comme 2 : 1. Une combinaison de serpentine avec

l'hydrate magnésique forme ce qu'on appelle la *serpentine noble.*

Silicate calcico-magnésique. Il forme deux minéraux très-remarquables, et qu'on rencontre souvent dans la nature, le *pyroxène* ou *augite* et l'*amphibole* ou *hornblende.* Dans le pyroxène, l'acide silicique est partagé également entre les deux bases, et l'acide y contient deux fois autant d'oxigène que les bases. Dans l'amphibole, les bases contiennent la même quantité d'oxigène, mais dans le sel calcique, l'acide renferme trois fois autant d'oxigène que la chaux, tandis que, dans le sel magnésique, il n'en contient que deux fois autant que la base. Dans ces minéraux la magnésie est assez souvent remplacée par l'oxide ferreux, qui leur donne une couleur verte et quelquefois noire. Pendant la fusion de la fonte dans les hauts fourneaux il se forme souvent dans les scories de beaux cristaux de pyroxène.

Aluminate magnésique. Il forme un minéral cristallisé en octaëdres, auquel on a donné le nom de *spinelle.* Ce fossile est extrêmement dur, et on le range parmi les pierres gemmes. L'alumine y contient six fois autant d'oxigène que la magnésie. Par la voie humide, on peut aussi produire des combinaisons de ces deux terres; j'en ai parlé à l'occasion de l'alumine (page 372, du 2e volume).

Acétate magnésique. Il donne une masse déliquescente, gommeuse, incristallisable et soluble dans l'alcool.

Tartrate magnésique. Il est insoluble dans l'eau. Quand il contient un excès d'acide, il est un peu soluble, et cristallise par l'évaporation. Exposé à l'action de la chaleur, il entre d'abord en fusion, puis se décompose.

Tartrate potassico-magnésique. Sel déliquescent, gommeux.

Citrate magnésique. Il se dissout facilement, à l'aide d'un léger excès d'acide, est déliquescent, et s'effleurit pendant l'évaporation. Le sel neutre est presque insoluble.

Malate magnésique. Il donne des cristaux inaltérables à l'air, qui exigent 28 parties d'eau pour se dissoudre. Avec un excès d'acide, il forme une masse saline, gommeuse, déliquescente. La potasse en précipite un sous-sel double.

Gallate magnésique. Il est peu soluble.

Mucate magnésique. Il est insoluble.

Succinate magnésique. C'est une masse gommeuse, blanche, qu'il est difficile de faire cristalliser; les cristaux tombent en poussière à l'air chaud.

Formiate magnésique. Il forme des cristaux inaltérables à l'air, à la température ordinaire, mais qui tombent en poussière, à l'aide de la chaleur. Ils se dissolvent dans treize parties d'eau froide, mais sont insolubles dans l'alcool.

Séléniate magnésique. Il ressemble au sulfate par sa forme cristalline, sa solubilité et ses autres propriétés.

Sélénite magnésique. 1° L'acide sélénieux décompose le carbonate magnésique, sans dissoudre la terre, et forme avec celle-ci un sel *neutre*, peu soluble, qui est cristallin après la dessiccation. Ce sel se dissout dans une grande quantité d'eau bouillante, et cristallise de cette dissolution, à l'aide d'une évaporation continuelle, sous forme de grains fins, que l'on reconnaît être, sous le microscope, soit de petites tables quadrilatères, soit de petits prismes à quatre pans. Soumis à l'action de la chaleur, ce sel abandonne son eau de cristallisation et devient d'un blanc d'émail; à la chaleur rouge, il n'entre pas en fusion, ne perd point son acide, mais attaque le verre, qui est perforé par une multitude de bulles.

2° *Bisélénite magnésique.* On l'obtient en dissolvant le sel précédent dans l'acide sélénieux, et enlevant l'acide mis en excès, au moyen de l'alcool; le sursel se sépare alors sous forme d'une masse molle, pâteuse, qui attire l'humidité de l'air.

Arséniate magnésique. Il est insoluble dans l'eau.

Biarséniate magnésique. Il est très-soluble et se dessèche en une masse gommeuse.

Arséniate calcico-magnésique (arséniate à $\frac{4}{5}$ d'acide). Il forme un minéral connu sous le nom de *picropharmacolithe*, dans lequel l'oxigène de l'eau de cristallisation est triple de celui des bases.

Chromate magnésique. Ce sel est très-soluble, et cristallise en gros prismes hexagones, parfaitement transparens, qui sont d'un jaune topaze, ou, quand ils sont volumineux, d'un jaune orangé.

Molybdate magnésique. Il est soluble dans l'eau, et cristallise en petits prismes quadrilatères, blancs, réunis en amas, qui deviennent jaunes quand on les chauffe jusqu'au rouge, en perdant 28 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la base comme 4 : 1. Le sel cristallisé se dissout dans 12 à 15 fois son poids d'eau.

Tungstate magnésique. Il se dissout facilement dans l'eau, et cristallise en paillettes brillantes, inaltérables à l'air.

C. *Sulfosels de magnésium.*

Sulfhydrate magnésique. On le prépare en délayant l'hydrate magnésique dans un peu d'eau, et faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers le mélange. Le sulfhydrate se dissout lentement; cependant on peut, par ce moyen, en obtenir une dissolution très-concentrée. Il est décomposé par l'évaporation, soit dans le vide, soit dans le gaz hydrogène. Par l'ébullition, on reproduit de l'hydrate magnésique et du sulfide hydrique. Dans le vide, il se précipite du sulfure de magnésium, sous forme d'une masse mucilagineuse, de couleur un peu grisâtre, qui se dissout dans les acides avec dégagement de sulfide hydrique, mais précipite le chlorure manganeux sans répandre la moindre odeur hépathique. On obtient le même sulfure en précipitant une dissolution concentrée de chlorure magnésique par le sulfhydrate potassique, dont le sulfide hydrique se dégage en même temps avec effervescence. La liqueur, qui est une dissolution concentrée de chlorure potassique et de sulfhydrate ma-

gnésique, ne donne, quand on l'expose au froid, que des cristaux de chlorure potassique. Lorsqu'on mêle une dissolution concentrée de sulfhydrate magnésique avec une dissolution très-concentrée de sulfhydrate potassique, celui-ci chasse en partie le sulfhydrate magnésique de la dissolution; du sulfide hydrique se dégage, et il se forme un précipité de sulfure de magnésium. Ce sel ne paraît donc pouvoir exister sous forme solide.

Sulfocarbonate magnésique. La meilleure manière de le préparer est de précipiter le sel barytique par du sulfate magnésique, de filtrer et d'évaporer la dissolution dans le vide. Il se forme pendant l'évaporation une pellicule à la surface de la liqueur, et il se dégage du sulfide carbonique gazeux. Le sel sec est d'un jaune citron pâle, sans aucun signe de cristallisation. Une portion se dissout facilement dans l'eau, en communiquant à celle-ci une couleur jaune intense et une saveur poivrée. Une autre portion forme un soussel insoluble dans l'eau froide, mais soluble, en jaune-pâle, dans l'eau bouillante, qui cependant en décompose une partie, et laisse du carbonate magnésique en non-dissolution.

Sulfarséniate magnésique. 1° Le *sulfarséniate neutre* se dissout dans l'eau en toute proportion, et forme en se desséchant une masse d'un jaune citron, qui présente quelques signes de cristallisation. A l'air, elle ne reprend point d'eau et se conserve sans altération. Elle se dissout dans l'eau sans résidu; la dissolution n'est pas précipitée par l'alcool.

2° *Sulfarséniate sesquimagnésique.* On le prépare en mêlant le sel neutre avec une dissolution de sulfhydrate magnésique, (en ajoutant toujours de nouvelles doses de ce dernier, tant qu'il y a encore dégagement de gaz sulfide hydrique) et évaporant la liqueur dans le vide, ou en refroidissant fortement une dissolution un peu concentrée. Le sel forme des cristaux incolores et rayonnés, qui s'humectent à l'air. L'alcool, mis en contact avec ce sel, dissout du sulfarséniate neutre, et laisse un sel contenant une proportion encore plus forte de

base, lequel est insoluble dans l'alcool, et très-peu soluble dans l'eau. On obtient un soussel semblable, en chauffant le sulfarséniate neutre jusqu'au rouge, dans un appareil distillatoire; le sel avec grand excès de base reste alors sous forme d'une masse blanche, poreuse, qui n'a pas été fondue. Il ne paraît pas exister de *bisulfarséniate.*

Sulfarséniate ammonico-magnésique. On l'obtient en mêlant ensemble des dissolutions alcooliques des deux sels; au bout de peu d'instans, il se précipite un soussel, sous forme d'aiguilles cristallines, blanches et ténues. Ce sel se décompose lentement à l'air, passe à l'état de sel neutre et devient jaune. Il se dissout facilement dans l'eau, et dégage des vapeurs de sulfure ammonique, quand on chauffe la liqueur. Abandonné à l'évaporation spontanée, il se dessèche en une masse jaune, non cristalline, soluble dans l'eau, qui paraît être le sel neutre, car le sel cristallin est basique. La dissolution dans l'eau est de nouveau précipitée par l'alcool, qui sépare ce soussel double.

Sulfarsénite magnésique. Il se dissout aisément dans l'eau, devient d'un brun clair par l'évaporation, se dessèche en un sirop visqueux, qui finit par se durcir, et dès-lors ne s'altère plus à l'air. Lorsqu'on le redissout dans l'eau, il laisse un résidu d'hyposulfarsénite brun, et en dépose de nouvelles portions chaque fois qu'on l'évapore. Si on laisse exposée à une température de — 5° une dissolution concentrée de ce sel dans l'eau, elle dépose à la fois, et des cristaux incolores et rayonnés de soussulfarséniate, et une masse non cristallisée, d'un brun rougeâtre foncé, qui consiste en *hyposulfarsénite magnésique.*

Sulfomolybdate magnésique. On le prépare en faisant bouillir le sulfide molybdique avec le sulfhydrate magnésique. La dissolution dépose, en se refroidissant, un sel sursaturé de sulfide molybdique, sous forme d'une poudre brun foncé. La liqueur restante se dessèche en un vernis rouge foncé, qui est le sel neutre.

Hypersulfomolybdate magnésique. Précipité rouge, insoluble dans l'eau.

Sulfotungstate magnésique. Il s'obtient par la décomposition de l'oxisel, au moyen du sulfide hydrique. Desséché dans le vide, il laisse un vernis jaune, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le sursel est brun, insoluble, et non cristallin. L'ammoniaque forme dans sa dissolution un précipité jaune clair, pulvérulent, qui consiste en un soussel.

Sulfotellurate trimagnésique. On le prépare en précipitant le sel barytique correspondant, par le sulfate magnésique, et évaporant dans le vide la dissolution filtrée. Il forme une masse cristalline d'un jaune pâle, qui se dissout dans l'eau sans altération, et assez bien aussi dans l'alcool.

IX. *Sels d'aluminium.*

Les sels d'aluminium ont une saveur aigrelette, astringente, légèrement douceâtre; ils sont précipités par les alcalis, mais le précipité se redissout dans un excès de soude ou de potasse. Une dissolution saturée de sulfate potassique produit, dans les dissolutions des sels d'aluminium, concentrées jusqu'à un certain point, un précipité blanc, pulvérulent, qui est de l'alun. Si l'on mêle un sel d'aluminium à l'état sec avec un peu de nitrate cobaltique, et qu'on fasse fortement rougir le mélange, au chalumeau, il prend une belle couleur bleu d'azur. Cette réaction n'a pas lieu quand le sel d'aluminium contient un oxide d'un des métaux proprement dits.

A. *Sels haloïdes d'aluminium.*

Chlorure aluminique. Pendant long-temps cette combinaison n'a été connue qu'à l'état aqueux. Le chlorure anhydre a été découvert par Oersted, qui a fait connaître une méthode pour le préparer, dont on a fait depuis lors des applications nombreuses. On mêle de

l'alumine pure, exempte de potasse, avec du charbon, par exemple, avec du noir de fumée, on calcine fortement le mélange, et on l'introduit dans un tube de porcelaine, à travers lequel on fait passer un courant de chlore sec, pendant que le tube est maintenu à la chaleur rouge. Il se forme de l'oxide carbonique et du chlorure aluminique, qui se volatilisent. Le chlorure se condense dans les parties moins chaudes du tube ou dans le récipient qu'on a adapté à ce dernier. Il convient donc de placer un tube de verre un peu large dans cette portion du tube de porcelaine; ce tube se remplit de chlorure d'aluminium, et peut aisément être retiré quand l'opération est terminée. La majeure partie du sel se dépose dans le tube de verre, tant sous forme d'agrégations cristallines, assez longues, qu'à l'état de masse solide et ferme, qui se détache facilement du tube. Ce composé a une couleur pâle, jaune-verdâtre. Il est demi-translucide, et doué d'une texture cristalline à grosses lamelles. A l'air, il produit une légère fumée, répand une odeur d'acide hydrochlorique, et se liquéfie. Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur et bruissement. Il peut être sublimé; en même temps il devient mou et s'affaisse, mais n'entre pas en fusion. Il est très-soluble dans l'alcool, mais ne se dissout pas dans l'huile de pétrole, dans laquelle il se résout, à l'aide de la chaleur, en un liquide brun; le potassium n'exerce aucune action sur ce liquide. Le chlorure aluminique se combine avec de l'eau de cristallisation et se dépose, sous forme cristalline, d'une dissolution très-concentrée. Ordinairement il forme une masse saline, qui s'humecte promptement à l'air. Il rougit le papier de tournesol, se dissout dans deux parties d'alcool, et se décompose quand on l'expose au feu. Si l'on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution aqueuse de ce sel, mais sans en mettre assez pour que toute l'alumine soit précipitée, il se forme un *soussel* insoluble. Lavé sur un filtre, ce soussel devient peu à peu translucide, se dissout en petite quantité dans l'eau, et finit par obstruer complètement les pores du filtre;

il est totalement décomposé, et donne un résidu d'hydrate aluminique quand on y ajoute une nouvelle dose d'ammoniaque.

Le *chlorure aluminique* forme, d'après Wöhler, avec le *sulfide hydrique*, une combinaison solide, que l'on peut obtenir en sublimant du chlorure aluminique dans une cornue tubulée, pendant qu'on fait arriver un courant rapide de gaz sulfide hydrique par la tubulure de la cornue. La combinaison se sublime dans le col de la cornue, tant en paillettes cristallines nacrées que sous forme d'une masse blanche, solide et cassante, qui porte les traces de la fusion qu'elle a subie. On ne peut la produire à froid, et quand on la sublime derechef, elle se décompose en partie et dégage du gaz sulfide hydrique. L'eau la décompose totalement et met le sulfide hydrique en liberté.

Chlorure aluminico-potassique ou *sodique.* On obtient ces sels doubles en mêlant les chlorures et chauffant le mélange. Ils entrent alors en combinaison, et les composés qui en résultent peuvent être chauffés jusqu'au rouge, dans des vases fermés, sans que le chlorure aluminique se dégage.

Iodure aluminique. Il n'a pas été examiné. Selon Wöhler, on ne peut pas l'obtenir à l'état anhydre, comme le chlorure.

Fluorure aluminique. On ne peut l'obtenir qu'en dissolvant l'hydrate aluminique pur dans l'acide hydrofluorique. Il se dissout aisément dans l'eau et forme, après l'évaporation, une masse sirupeuse transparente, qui n'offre aucun signe de cristallisation et se présente, après la dessiccation complète, sous forme d'une masse translucide, jaunâtre, fendillée, qui ressemble parfaitement à la gomme arabique, et se détache entièrement du vase. Dans cet état, le sel est insipide et paraît être insoluble dans l'eau, mais après quelque temps il s'y dissout sans laisser de résidu. Sa dissolution ne peut être conservée dans des vases de verre, car elle les attaque. Si, après avoir séché ce sel, on le chauffe jusqu'au rouge, il donne

un peu d'acide hydrofluorique et laisse un *sel basique;* qui n'est plus altéré par la calcination Ce sel basique se forme aussi quand on fait digérer le sel neutre avec de l'hydrate aluminique; ce dernier devient alors gélatineux, demi-translucide et, après la dessiccation, jaunâtre et gommeux.

Fluorure aluminico-potassique (Fluate d'alumine et de potasse). Ce sel paraît exister en plusieurs proportions, dont deux sont connues avec certitude. 1° Si l'on verse goutte à goutte une dissolution de fluorure aluminique dans une dissolution de fluorure potassique, avec la précaution de laisser dans la liqueur un excès de fluorure potassique, on obtient un précipité gélatineux, qui devient blanc et pulvérulent après avoir été lavé et séché. Les deux métaux s'y trouvent dans une proportion telle, qu'ils contiennent la même quantité de fluor. 2° Si, au contraire, on verse la dissolution de fluorure potassique dans celle de fluorure aluminique, en laissant prédominer ce dernièr sel, on obtient un précipité semblable au précédent par son aspect, mais qui en diffère par sa composition; car le fluorure aluminique y contient une fois et demie autant de fluor que le fluorure potassique. Ces sels doubles sont décomposés par la chaleur rouge. Si l'on fait digérer avec de l'hydrate aluminique, une dissolution étendue de fluorure potassique acide, l'hydrate est d'abord dissous, et l'on obtient une dissolution qui a la saveur des sels aluminiques. Si l'on y ajoute une plus grande quantité d'hydrate, il se forme un précipité qui est le dernier des deux sels doubles dont nous venons de parler, et il reste dans la liqueur du fluorure potassique neutre; enfin, lorsqu'on fait bouillir cette liqueur avec le précipité, le premier des deux sels doubles prend naissance, et si l'on a mis un excès d'hydrate aluminique, celui-ci produit, quand la liqueur vient à se concentrer, un soussel double, combinaison pour la formation de laquelle il montre une tendance si énergique, que la liqueur devient alcaline et prend une saveur caustique. Cette forte affinité du radical de l'alumine, pour le fluor et le potassium, mérite de fixer l'attention du chimiste qui s'occupe de l'analyse des miné-

raux; en effet, quand on a employé de la potasse pour faire l'analyse d'un minéral contenant de l'alumine et du fluor, ce sel double se précipite toujours avec l'alumine, dont la proportion ne peut alors être évaluée d'une manière exacte, puisque le précipité contient et du fluor et du potassium. Quand on présume cette circonstance, on mêle l'alumine calcinée avec de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau, on fait bouillir le mélange jusqu'à ce qu'il soit complétement décomposé par l'acide, après quoi on le dissout dans l'eau, et on précipite la dissolution par l'ammoniaque. Si l'on verse goutte à goutte du fluorure potassique dans une dissolution d'alun, il se forme un précipité très-passager, qui ne devient stable que par un excès du sel potassique. Quand on verse, au contraire, la dissolution d'alun dans celle du fluorure potassique, on obtient un précipité de sel double qui ne se redissout pas.

Fluorure aluminico-sodique. Il offre des propriétés analogues à celles du fluorure précédent; cependant son insolubilité est plus prononcée, si bien que lorsqu'on ajoute de petites portions d'hydrate aluminique à une dissolution aqueuse de fluorure sodique acide, le sel double se précipite sous forme gélatineuse, et la liqueur n'en retient que des traces. Si l'on fait digérer l'hydrate aluminique avec du fluorure sodique neutre, ce dernier devient caustique, beaucoup plus facilement que le sel potassique. Le fluorure aluminico-sodique a été trouvé dans la nature, à Arksut en Groenland; il s'y présente sous forme d'une masse blanche cristalline, qui a reçu le nom de *kryolithe;* le fluor s'y trouve partagé également entre le sodium et l'aluminium.

Fluorure aluminico-lithique. Cette combinaison est, comme les précédentes, insoluble dans l'eau.

Fluorure aluminico-ammonique. On l'obtient en faisant digérer de l'hydrate aluminique avec du fluorure ammonique. Il se dégage de l'ammoniaque, et il se forme une masse demi-translucide, semblable à de l'acide silicique, qui est blanche et pulvérulente après la

dessiccation. Elle est insoluble dans un excès d'un de ses constituans, mais elle se dissout dans l'eau en quantité assez notable, de sorte qu'elle est parfaitement dissoute par un lavage prolongé. L'eau de lavage se trouble alors dès qu'elle arrive dans la liqueur qui a filtrée la première. La dissolution aqueuse de ce sel est précipitée par l'ammoniaque. Si l'on chauffe le sel sec dans un vase distillatoire de platine, il distille d'abord un peu d'ammoniaque libre, puis du fluorure ammonique acide, et il reste dans la cornue du fluorure aluminique basique, qui n'est plus altéré par la calcination.

Fluorure borico-aluminique. Il se dissout dans l'eau à l'aide d'un excès d'acide, et cristallise par l'évaporation de la liqueur. Si l'on mêle une dissolution de fluorure borico-sodique avec du chlorure aluminique, il se forme un précipité, et la liqueur, devenue acide, retient en dissolution une partie du sel double. Le précipité entre en fusion à la chaleur rouge, donne du fluoride borique liquide et laisse du borate aluminique.

Fluorure silicico-aluminique. Il est très-soluble dans l'eau. Évaporé, il donne une gelée transparente, incolore, qui se fendille pendant la dessiccation et devient jaunâtre, mais sans perdre sa translucidité; l'eau la redissout lentement, mais en totalité.

La nature nous offre un minéral cristallisé que l'on a compté parmi les pierres précieuses, à cause de sa dureté, de sa transparence et de son éclat, et qui a reçu le nom de *topaze*. C'est une combinaison du fluorure aluminique basique avec le silicate aluminique. Un minéral analogue, nommé *pyknite*, est composé de fluorure aluminique neutre et de silicate aluminique. Dans ces deux combinaisons, l'oxigène de l'acide du silicate est égal à celui de la base; dans le topaze, le silicate renferme une fois et demie, dans le pyknite trois fois autant d'aluminium que le fluorure.

Cyanure aluminique. Ce sel ne paraît pas exister, car l'acide hydrocyanique ne dissout pas l'hydrate alumique, et on n'a pu produire ce composé par la voie des doubles décompositions.

Sulfocyanure aluminique. On l'obtient en dissolvant l'hydrate aluminique dans l'acide hydrosulfocyanique. Il cristallise en octaèdres, qui ne s'altèrent pas à l'air.

B. *Oxisels d'aluminium.*

Sulfate aluminique. 1° *Sulfate neutre.* Il cristallise difficilement, en feuilles minces, flexibles, douées de l'éclat nacré. Sa saveur est douce et astringente. Il est soluble dans deux parties d'eau froide, mais il se dissout peu ou ne se dissout même pas dans l'alcool. Chauffé, il fond dans son eau de cristallisation, se boursouffle, et laisse une masse poreuse gonflée, qui paraît être insoluble dans l'eau; mais elle s'y dissout complètement, après quelque temps. Par une calcination prolongée, ce sel perd tout l'acide sulfurique. Le sel cristallisé renferme 46,6 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la base comme 6 : 1. Une dissolution concentrée de ce sel est un bon réactif pour reconnaître la présence de la potasse; quand on verse goutte à goutte la dissolution d'un sel potassique dans la dissolution du sulfate aluminique, il se précipite de l'alun; car celui-ci est insoluble dans la liqueur concentrée. On trouve ce sel sous forme cristalline près de Pyroméni, dans l'île volcanique de Milo dans l'Archipel.

2° *Sulfate bialuminique.* D'après Maus, on l'obtient en faisant digérer une dissolution concentrée de sulfate neutre avec de l'hydrate aluminique. L'acide se combine alors avec une fois autant d'alumine qu'il en contenait à l'état de sel neutre. Après l'évaporation, le soussel se présente sous forme d'une masse gommeuse, qui se dissout dans une petite quantité d'eau, mais qui est décomposée quand on étend la dissolution de beaucoup d'eau ou qu'on la fait bouillir; dans ce cas il reste du sulfate neutre dans la liqueur, et il se forme un précipité qui est le sel suivant.

3° *Sulfate trialuminique.* On prépare ce sel en précipitant le sulfate aluminique par l'ammoniaque caustique; un excès d'ammoniaque ne décompose pas le sous-

sel, qui forme une poudre blanche, insoluble, dans laquelle l'acide est combiné avec trois fois autant de base que dans le sel neutre; elle contient 47,1 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est à celui de la terre comme 3 : 1. On trouve ce soussel dans le règne minéral près Halle sur la Saale, et près Newhaven en Angleterre.

Sulfate aluminico-potassique, ou *alun*. Ce sel, très-répandu dans le commerce, est préparé dans des fabriques, soit à l'aide des schistes aluminifères, qui forment un fossile combustible, soit à l'aide de la pierre d'alun. On grille les schistes; pendant cette opération, le soufre de la pyrite de fer qu'elles contiennent, s'oxide et passe à l'état d'acide sulfurique. Celui-ci se combine avec la potasse et l'alumine, bases qui forment, avec l'oxide ferrique, la magnésie et l'acide silicique, les parties incombustibles des schistes. La masse grillée est exposée à l'air pendant quelque temps, puis lessivée; l'alun se dissout, mais il est sali par de l'oxide ferrique, dont il faut le débarrasser par des cristallisations réitérées. A Tolfa, en Italie, on fabrique ce qu'on appelle alun de Rome, à l'aide de la pierre d'alun. Ce minéral renferme les élémens de l'alun, mais en combinaison avec un grand excès d'alumine. On soumet la pierre à une douce calcination, puis on l'expose à l'air pendant quelques mois, et on la lessive. En France on se procure de l'alun en dissolvant l'alumine dans l'acide sulfurique, ajoutant du sulfate potassique à la dissolution et évaporant celle-ci, pour la faire cristalliser. L'alun cristallise en octaëdres, rarement en cubes. On prétend qu'il affecte cette dernière forme, quand on ajoute de la potasse à la dissolution d'alun, jusqu'à ce que le précipité, qui se forme d'abord et se redissout de suite, commence à devenir stable. Pendant la cristallisation, la liqueur reprend son état de saturation ordinaire et se trouble, mais on obtient des cristaux cubiques.

L'alun a une saveur douceâtre, astringente, se dissout dans 18,363 parties d'eau froide, et dans 0,75 d'eau bouillante. Il s'effleurit faiblement à l'air et seulement à la

surface, fond quand on le chauffe et devient écumeux en perdant son eau de cristallisation, qui s'élève à 45 ½ pour 100 de son poids. Le résidu est appelé *alun calciné;* il paraît d'abord être tout-à-fait insoluble dans l'eau; mais il s'y dissout complètement au bout d'un espace de temps assez long, propriété qu'il partage avec plusieurs autres sels calcinés. Par une violente chaleur il est décomposé presque entièrement, et donne un peu de gaz oxigène. Dans l'alun, l'oxigène de l'alumine est à celui de la potasse comme 3 : 1, et l'oxigène de l'eau à celui de la potasse comme 24 : 1. Ce sel est employé en médecine, dans la teinture, la fabrication des cuirs et dans d'autres métiers.

Parmi les différentes espèces d'alun qu'on rencontre dans le commerce, l'alun de Rome a été préféré pendant long-temps à tout autre. En effet, cet alun est exempt d'oxide ferrique, tandis que les autres espèces en contiennent de 0,007 à 0,005 de leur poids, quantité qui, quoique si petite, exerce une influence nuisible sur plusieurs couleurs. Cependant on peut, avec un alun quelconque, se procurer de l'alun exempt de fer, et aussi propre que l'alun de Rome aux usages de la teinture; il suffit pour cela de dissoudre l'alun dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante, et de remuer la dissolution pendant qu'elle se refroidit, ou bien de le faire cristalliser plusieurs fois.

Si l'on introduit dans un flacon de verre convenable un mélange de trois parties d'alun calciné et d'une partie de noir de fumée calciné, qu'on place le flacon dans un creuset, qu'on l'entoure de sable, qu'on l'expose à une chaleur graduellement élevée, jusqu'à ce qu'on voie paraître une flamme bleue à l'orifice du flacon, qu'on laisse brûler cette flamme pendant deux ou trois minutes, qu'on ferme alors le flacon avec un bouchon de craie, et qu'on le laisse refroidir dans le creuset, on trouve dans le flacon une poudre noire, charbonnée, qui s'enflamme à l'air, et qui a reçu le nom de *pyrophore de Homberg*, parce que Homberg est le premier qui l'ait préparée. D'a-

près une donnée de Coxe, il convient de boucher le flacon, quand on voit paraître une flamme rouge à son orifice, et la propriété de s'enflammer, que possède ce mélange, est plutôt détruite quand la calcination est trop forte, que quand elle est trop faible. Le pyrophore contient du charbon, de l'alumine, du soufre et du potassium. Il s'enflamme spontanément à l'air humide, mais il ne prend pas feu à l'air sec; il s'enflamme aussi dans le gaz oxigène, et brûle dans ce gaz avec une vivacité particulière. Le sulfate aluminique sans potasse ne produit pas de pyrophore; mais il paraît qu'on peut le préparer avec le sulfate potassique sans alumine, quoiqu'on ne réussisse pas toujours aussi bien qu'avec l'alun. La cause de son inflammabilité est l'état de division dans lequel se trouve le sulfure de potassium, par la présence de l'alumine et du charbon en excès; il s'échauffe en condensant la vapeur aqueuse, puis s'enflamme. Dans son ensemble ce phénomène est analogue à celui qu'offre le fer réduit par le gaz hydrogène.

Les parties constituantes de l'alun se combinent en plusieurs proportions; la preuve en est qu'on peut ajouter beaucoup de potasse à une dissolution d'alun, avant que le précipité cesse de se redissoudre. D'après Maus, il se forme dans ce cas du sulfate bialuminique, combinaison qui est de nouveau décomposée pendant la cristallisation, ainsi que je l'ai déja dit. Si au contraire on fait bouillir de l'hydrate aluminique avec une dissolution d'alun, celui-ci se transforme en un sel double insoluble, dans lequel la proportion d'alumine est encore inconnue. Si l'on a mis un excès d'hydrate, tout l'alun est précipité. La pierre d'alun de Tolfa renferme un minéral en cristaux pailletés, qui décrépite fortement, et qui constitue sous forme de masses compactes la partie principale de la pierre d'alun. Les analyses qu'on a faites de ce minéral n'apprennent pas d'une manière satisfaisante quelle est sa composition quantitative, et il serait possible qu'il fût composé de même que le soussel préparé par la voie humide, et que l'effet de la calcination

par laquelle il est transformé en alun, consistât en ce que l'alumine calcinée et privée de son eau n'eût plus d'affinité pour l'alun qui, devenu libre, se dissout dans l'eau.

Sulfate aluminico-sodique (alun à base de soude). On le prépare en mêlant ensemble le sulfate sodique et le sulfate aluminique, et livrant la dissolution concentrée à l'évaporation spontanée. Le sel double affecte la même forme cristalline que l'alun, mais les cristaux s'effleurissent à l'air et tombent en poussière. Ce sel est très-soluble dans l'eau, dont dix parties dissolvent, à la température de 16°, onze parties d'alun à base de soude. Les rapports entre les quantités d'oxigène, et par conséquent d'acide sulfurique, contenues dans l'alumine et dans l'alcali, sont les mêmes que dans l'alun ordinaire; mais l'eau de cristallisation, qui s'élève à 49 pour cent du poids du sel, contient 26 fois autant d'oxigène que la soude.

Sulfate aluminico-ammonique (alun à base d'ammoniaque). On le trouve quelquefois dans le commerce, surtout en France, et on l'obtient en ajoutant de l'urine putréfiée au sulfate aluminique, qu'on prépare en dissolvant l'alumine dans l'acide sulfurique. Ce sel ressemble tellement à l'alun à base de potasse, qu'on ne saurait l'en distinguer au simple aspect; en outre, ses parties constituantes s'y trouvent toutes dans les mêmes rapports que dans l'alun, et son eau de cristallisation, par exemple, qui s'éleve à 48,9 pour cent, contient huit fois autant d'oxigène que l'alumine. Soumis à une calcination modérée, il se comporte comme l'alun ordinaire; mais à une forte chaleur il donne un résidu d'alumine pure. On le trouve en petites quantités dans la nature, à Tschermig en Bohême.

Hyposulfate aluminique. On le prépare en décomposant le sel barytique par le sulfate aluminique. La dissolution se décompose pendant l'évaporation, et il est difficile d'avoir le sel sous forme cristalline. D'après Héeren, il ne forme point de sels doubles avec l'hyposulfate potassique ou ammonique.

Sulfite aluminique. Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans un excès d'acide sulfureux; par la calcination, il perd son acide.

Nitrate aluminique. En évaporant la dissolution de ce sel jusqu'à consistance sirupeuse, le nitrate se dépose en cristaux rayonnés; par une dessiccation rapide, il forme une masse gommeuse. Il se liquéfie à l'air, et se dissout dans l'alcool. Le feu le détruit. Si l'on précipite une dissolution de ce sel par l'ammoniaque caustique, on obtient un précipité qui ressemble à de la colle de farine, et qui consiste en *sousnitrate aluminique*, sel qu'un excès d'ammoniaque ne décompose pas.

Phosphate aluminique. Il est insoluble dans l'eau. Un excès d'acide phosphorique le dissout, et le sel acide donne une masse gommeuse, déliquescente. Le sel neutre forme, par la fusion, un verre qui ressemble à de la porcelaine, tandis que le sel acide donne un verre transparent.

Phosphate bialuminique. On l'obtient en précipitant, par de l'ammoniaque mise en excès, la dissolution du phosphate aluminique dans un acide; ce sel basique se dissout sans altération, dans la potasse et dans la soude caustiques, et les acides ou le sel ammoniac le précipitent de cette dissolution. On le rencontre dans le règne minéral sous forme de cristaux rayonnés, contenant 27, 8 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est triple de celui de l'alumine. Ce minéral a reçu le nom de *wawellite.*

Phosphate aluminico-lithique. Il forme un soussel double, qu'on rencontre, quoique très-rarement, dans la nature (à Chursdorff en Saxe), et que les minéralogistes appellent *amblygonite.* Dans ce minéral l'alumine contient trois fois autant d'oxigène que la lithine, et l'acide y est saturé par deux fois autant de base que dans le sel neutre. On obtient ce sel par des moyens chimiques, en mêlant un sel lithique avec une dissolution saturée de phosphate aluminique dans la potasse caustique.

Phosphate aluminico-ammonique. Ce sel a été trouvé,

sous forme terreuse, dans une grotte volcanique de l'île de Bourbon.

Phosphite aluminique. Il est peu soluble dans l'eau. Si l'on ajoute à une dissolution concentrée d'alun, une dissolution aqueuse de chloride phosphoreux, qui a été préalablement neutralisée par l'ammoniaque, on obtient un précipité qui se redissout d'abord, mais finit par devenir stable. Il consiste en phosphite aluminique, et il s'en précipite une nouvelle quantité quand on fait bouillir la liqueur. Il ne produit pas, comme le sel magnésique, un phénomène de lumière quand on le chauffe.

Hypophosphite aluminique. Il se dessèche en une masse gommeuse, qui se conserve à l'air.

Chlorate aluminique. C'est un sel déliquescent, qu'on peut se procurer, comme le sel magnésique. Sur les charbons ardens, il détone à peine, mais brûle avec une flamme violette.

Carbonate aluminique. Ce sel n'existe pas. D'après les expériences de Saussure, l'alumine se dissout en petite quantité dans une eau chargée d'acide carbonique, mais elle se précipite aussitôt que l'acide carbonique s'est vaporisé. Si l'on précipite l'alumine par un carbonate alcalin en excès, le précipité qu'on obtient est un sel double insoluble, composé d'acide carbonique, d'alcali et d'alumine, et se dissout avec effervescence dans les acides.

Oxalate aluminique. Il est insoluble, mais se dissout facilement à l'aide d'un excès d'acide; dans cet état, il est déliquescent et incristallisable. L'alcool ne le dissout qu'en petite quantité. La dissolution de ce sel n'est pas troublée par l'hyposulfite calcique.

Oxalate aluminico-potassique. Il s'obtient en saturant par l'hydrate aluminique le sel potassique acide. Il forme une masse gommeuse, qui n'est pas déliquescente, et se dissout aisément dans l'eau.

Borate aluminique. Avec un léger excès d'acide, il forme un sel astringent, déliquescent, qui fond et se vitrifie au feu. Le sel neutre est insoluble.

Silicate aluminique. Il est très-abondant dans le règne minéral. Les argiles ordinaires consistent en silicate aluminique; mais, jusqu'à ce jour, elles ont été si peu examinées, qu'on ne peut rien dire de positif sur leur composition quantitave. D'après l'analyse, faite par Sefström, de l'argile réfractaire de Höganäs en Schonen, et de celle de Stourbridge en Angleterre, l'acide silicique y contient trois fois autant d'oxigène que l'alumine. L'argile délitée, qu'on appelle *argile de porcelaine* ou *kaoline*, et qui est le résidu d'une décomposition, a, comme telle, une composition accidentelle et variable, en ce qui concerne les proportions des élémens.

Soussilicate. Il forme un minéral cristallisé, très-dur, qu'on appelle *disthène* ou *cyanite*, et dans lequel l'alumine contient deux fois autant d'oxigène que l'acide silicique.

Silicate aluminico-potassique. De tous les sels doubles c'est le plus répandu dans le règne minéral; il constitue une partie très-considérable de la masse solide de la croûte de la terre. Ses parties constituantes se trouvent combinées dans plusieurs proportions; mais le composé le plus ordinaire qui en résulte, est le suivant :

1° *Feldspath.* Ce minéral est composé de telle sorte, que, si on remplaçait le silicium par du soufre, il se formerait de l'alun anhydre; par conséquent, l'oxigène de l'alumine y est à celui de la potasse comme 3 : 1, et l'oxigène de l'acide silicique à celui des deux bases, aussi comme 3 : 1. Ce minéral est rarement cristallisé, mais presque toujours à l'état cristallin, et forme une des trois principales parties constituantes du gneiss et du granit. Il est très-peu fusible, et n'est décomposé par la voie humide, ni par les acides, ni par les alcalis.

2° *Amphigène* ou *leucite.* Ce sel double se rencontre principalement dans la lave du Vésuve à l'état cristallisé; le rapport entre l'alumine et la potasse est le même que dans le minéral précédent, mais l'acide silicique n'y contient que deux fois autant d'oxigène que les bases. Ce minéral est absolument infusible; les acides et les alcalis

ne l'attaquent pas par la voie humide. On peut obtenir une combinaison semblable, en précipitant une dissolution saturée d'alumine dans la potasse, par une dissolution de silicate potassique (liqueur des cailloux).

3° Si l'on fait fondre un mélange d'acide silicique et d'alumine avec un excès de potasse, et qu'on traite la masse fondue par l'eau, pour lui enlever tout ce qui est soluble, il reste une poudre dans laquelle la potasse et l'alumine se trouvent, entre elles, dans le même rapport que dans les composés précédens, mais dans laquelle l'oxigène de l'acide silicique est égal à celui des bases. On trouve cette même combinaison dans un minéral qui a été rencontré à Fredriksvärn en Norwège, et qui a reçu le nom d'*elæolithe;* mais elle y est mêlée avec le sel sodique correspondant. Cette combinaison est très-fusible; par la voie humide, elle n'est pas décomposée par les alcalis, mais bien par les acides.

Silicate aluminico-sodique. Il est beaucoup moins commun dans la nature que le sel potassique, auquel il correspond par sa composition.

1° *Albite* (Natron-feldspath). Ce minéral ressemble beaucoup au feldspath, et offre les mêmes propriétés, quand on l'expose à l'action du feu, des acides et des alcalis.

2° *Analcime.* Il est proportionnel à l'amphigène, et se trouve comme lui, dans la lave, principalement au mont Etna et dans la vallée de Fassa dans le Tyrol; il est cristallisé comme l'amphigène, mais il renferme 8,27 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la soude comme 2 : 1.

3° La troisième combinaison peut être préparée par le même moyen que le sel potassique correspondant. Mais on la trouve aussi, entre autres, dans la lave du Vésuve, cristallisée en prismes hexagones; elle reçoit alors le nom de *néphéline.* Les laves plus anciennes renferment souvent un sel double, contenant de l'eau de cristallisation, dans lequel l'acide silicique du sel sodique contient trois fois autant d'oxigène que la soude,

tandis que dans le sel aluminique l'acide et la base renferment la même quantité d'oxigène. Les minéralogistes ont donné à ce composé le nom de *mésotype* ou *natrolithe*. Un autre sel double, dans lequel l'oxigène de l'alumine est à celui de la soude comme 2 : 1, et dont l'acide silicique renferme deux fois autant d'oxigène que la soude, est cristallisé en dodécaëdres, et connu sous le nom de *sodalithe*. Mais il contient en outre du chlore.

Silicate aluminico-lithique. Nous ne lui connaissons que deux degrés de combinaison, qui se trouvent seulement dans le règne minéral, et renferment des quantités d'alumine et de lithine telles, que l'oxigène de la première est à celui de la seconde comme 3 : 1.

1° *Pétalite.* Jusqu'à présent on ne l'a trouvé que dans la mine de fer d'Utö. L'acide silicique du sel lithique contient six fois, et celui du sel aluminique trois fois autant d'oxigène que la base. Du reste, ce minéral se comporte comme le feldspath.

2° *Triphane* ou *spodumène.* Dans ce minéral l'oxigène de l'acide silicique est triple de celui de la base dans le sel lithique, et double dans le sel aluminique. Il est cristallin et très-fusible; par la voie humide, il n'est décomposé ni par les acides ni par les alcalis.

Silicate aluminico-barytique. Il forme un minéral cristallisé contenant de l'eau de cristallisation, et connu sous le nom de *harmotome.*

Silicate aluminico-calcique. Il forme beaucoup de combinaisons en proportions différentes, et qui contiennent presque toutes de l'eau de cristallisation. Le minéral qui correspond, par sa composition, au feldspath, est appelé *stilbite;* il renferme une quantité d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est sextuple de celui de la chaux. Il existe beaucoup d'autres combinaisons entre ces deux bases, mêlées quelquefois avec un des alcalis, et dans lesquelles les proportions des bases entre elles, et celles des bases et de l'acide, varient. Ces combinaisons constituent les minéraux appelés : heulandite, brewsterite, laumonite, prehnite, scolezite, chabasie,

mésolithe, mésole, thomsonite, labradore, ittnérite, paranthine ou scapolithe, axinite, tourmaline, épidote ou zoïsite, mica, talc, plusieurs espèces de grenat, idocrase, essonite et gehlénite.

Silicate aluminico-magnésique (seifenstein, pierre de savon). Il forme un minéral qu'on a trouvé au cap Lizzard en Cornwall, et qui est remarquable par sa ressemblance avec le savon de Venise, sous le rapport de son aspect, et en ce qu'il est gras au toucher. Les deux bases y contiennent la même quantité d'oxigène, et l'oxigène de l'acide est à celui des bases comme 2 : 1. Dans une autre combinaison entre les mêmes élémens (qui a reçu le nom de *dichroïte* ou à deux couleurs, à cause de la propriété qu'elle possède de paraître presque incolore quand on la voit dans un sens, tandis que dans un autre sens elle est bleue), la magnésie est à l'alumine dans une proportion telle, que l'oxigène de la première est à celui de la seconde comme 1 : 3; mais l'acide silicique du sel aluminique contient la même quantité d'oxigène que la base, et dans le sel magnésique cette quantité est double. En outre, le silicate aluminico-magnésique entre dans la composition de plusieurs autres minéraux, tels que le sordawalithe, quelques espèces de micas, de grenats, etc. Les exemples précédens de silicates doubles, que j'ai tirés du règne minéral, sont bien loin de suppléer à une description complète de ces combinaisons plus ou moins intéressantes, mais serviront à montrer combien la minéralogie est liée à la chimie; et si je suis obligé de renvoyer le jeune chimiste à l'étude de la minéralogie, pour mieux connaître ces composés, il trouvera, d'un autre côté, que cette dernière science n'est que la suite de la chimie, qu'elle n'est, pour ainsi dire, que la chimie des combinaisons naturelles.

Le silicate aluminique est la base des vases de terre, de la faïence et de la porcelaine.

La *porcelaine* est connue depuis bien long-temps, mais la fabrication était le secret des Chinois. La

manière de la préparer ne fut découverte qu'en 1706 par Böttcher à Dresde, et publiée ensuite par Réaumur, Tschirnhausen et d'autres.

On prépare la porcelaine avec du quarz pur et divisé par la lévigation, qu'on mêle avec une argile pure, incolore, qui a aussi été soumise à la lévigation, et qui est le résultat de la décomposition par efflorescence d'un silicate aluminico-potassique, auquel l'eau atmosphérique a enlevé le silicate potassique. La masse est délayée dans l'eau, et abandonnée à elle-même pendant assez long-temps. On cherche à la conserver dans cet état pendant plusieurs années, parce que pendant ce temps l'action qu'exerce l'eau, contribue à diminuer de plus en plus la cohérence entre les particules, qui deviennent ainsi plus ténues, et se mêlent plus parfaitement. La masse est alors moulée, et doucement calcinée. Elle acquiert ainsi de la solidité et de la cohérence; pour la vernisser, on la couvre d'une couche de feldspath bien broyé (autrefois on mêlait le feldspath avec un peu de gypse, aujourd'hui on l'emploie seul dans la plupart des fabriques) et on la calcine de nouveau. Par cette calcination, le vernis fond à la surface de la porcelaine, et s'introduit dans la masse poreuse, qu'elle vitrifie à moitié; de sorte qu'en cassant la porcelaine, on n'aperçoit aucune démarcation tranchée entre la surface vitrifiée et l'intérieur. Le produit ainsi obtenu, est appelé *porcelaine*, et se distingue facilement de la faïence par sa translucidité. La porcelaine supporte, sans se fendre, un changement de température très-considérable. On la peint de différentes manières, ce qui se fait par des procédés analogues à ceux qu'on emploie dans la peinture sur émail.

La *faïence* est faite avec une argile, dite terre de pipe, et de l'acide silicique. Elle est entièrement opaque, et donne une masse poreuse, qu'on rend compacte, en la vernissant. Le vernis consiste en un verre composé d'une partie de sable fin, de deux parties de litharge, de trois quarts

de potasse et d'une quantité de potée d'étain égale au cinquième de la masse totale. En cassant la faïence, on voit que le vernis se trouve à la surface comme une feuille. La *faïence de Wedgewood* tient le milieu entre la porcelaine et la faïence ordinaire.

Les vases de *terre* (terrines en grès) sont faits avec de l'argile commune, à laquelle on a ajouté de la poudre de quarz. C'est une faïence grossière, qui doit sa teinte rouge ou jaune-rougeâtre à la présence de l'oxide ferrique. On la vernit quelquefois à l'aide du sel marin, qui, jeté dans les fourneaux, et vaporisé par le feu, est absorbé par les vases, à la surface desquels la terre se vitrifie avec la soude, tandis que le chlore se dégage. Plus souvent on vernit les vases de terre avec un verre de plomb très-fusible, que l'on mêle avec de l'eau, après l'avoir réduit en poudre fine par la lévigation; en plongeant les vases dans ce mélange, l'eau pénètre dans l'intérieur de la terre, tandis que la poudre reste à la surface, et s'y vitrifie pendant la calcination. Quand ce vernis est bien fait, et que la calcination a été exécutée convenablement, le plomb qu'il contient est tout-à-fait insoluble, et ne peut donner lieu aux inconvéniens dont on a tant parlé. Des essais faits, dans le but de trouver des vernis sans plomb, ont été infructueux jusqu'à ce jour.

Les *briques*, dont on se sert pour couvrir les toits, sont faites avec de l'argile commune, qu'on mêle, à l'état de poudre fine, avec du sable, qu'on moule et qu'on calcine ensuite. Les particules qui constituent la masse des briques, se séparent avec le temps, sous l'influence qu'exerce sur elles l'humidité atmosphérique, et, après un certain nombre d'années, la brique se réduit en morceaux quand elle n'est pas garantie contre l'action de l'air et de l'eau par du vernis ou par du mortier. Plus une brique a été calcinée, et mieux elle se conserve à l'air.

Acétate aluminique. Il est toujours acide, et ne peut être obtenu à l'état cristallisé. D'après Gay-Lussac, ce sel

possède une propriété singulière, mais seulement quand il est impur; elle consiste en ce que sa dissolution, aussi neutre que possible, se trouble quand on la chauffe, et reprend sa limpidité, en se refroidissant. L'affinité de l'alumine pour l'acide acétique est faible. On prépare l'acétate aluminique à l'usage des teintures, par double décomposition à l'aide de l'acétate plombique et de l'alun; l'acide sulfurique se précipite en combinaison avec l'oxide plombique, et il reste dans la liqueur un mélange d'acétates potassique et aluminique.

Tartrate aluminique. Il est gommeux, non déliquescent et très-soluble. Dans les teintures, où l'on emploie comme mordant du surtratrate aluminique, on prépare ce sel en mêlant la crème de tartre avec de l'alun et de l'eau. Deux parties de crème de tartre et huit parties d'alun se dissolvent dans huit parties d'eau, à l'aide de l'ébullition. La liqueur donne, par l'évaporation, une masse acide, blanche, qui devient gluante à l'air, et qui se dissout très-facilement dans l'eau. La dissolution du tartrate aluminique n'est précipitée ni par les carbonates ni par les hydrates alcalins, propriété que ce sel partage avec plusieurs autres tartrates à base de terres et d'oxides métalliques. Arosenius a trouvé que le *Lycopodium complanatum*, dont l'infusion est employée comme mordant, contient ce tartrate tout formé. Jusqu'à présent, cette plante est la seule connue qui contienne un sel aluminique. Les tartrates alcalins neutres et acides dissolvent l'hydrate aluminique en grande quantité, et forment avec lui des sous-sels doubles solubles.

Citrate aluminique. Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans un excès d'acide.

Malate aluminique. Il est soluble dans l'eau et gommeux; la potasse et l'ammoniaque [illegible] ne [illegible] pas de sa dissolution.

[illegible] Il [illegible]

Gallate aluminique. On l'obtient combiné avec un grand excès d'acide, et sous forme cristalline, en faisant bouillir une infusion de noix de galle avec une grande quantité d'alumine récemment précipitée, filtrant la liqueur et l'évaporant lentement, jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux. Ce sel est soluble dans l'alcool.

Mucate aluminique. Il est insoluble dans l'eau.

Succinate aluminique. Il est peu soluble dans l'eau; avec excès d'acide il cristallise.

Formiate aluminique. Il est déliquescent et gommeux.

Séléniate aluminique. Il se comporte comme le sulfate, et forme, d'après Maus, dans les mêmes circonstances que le sulfate, des séléniates bialuminique et trialuminique parfaitement semblables aux sulfates correspondans.

Sélénite aluminique. 1° *Sélénite neutre.* On le prépare en dissolvant dans l'eau du chlorure aluminique qui a perdu, par l'évaporation, tout excès d'acide, et précipitant la dissolution par le sélénite ammonique. La dissolution d'alun n'est pas précipitée par l'acide sélénieux, mais elle l'est par les sélénites alcalins neutres. Le précipité est blanc, pulvérulent, et perd, quand on le calcine, d'abord de l'eau, puis l'acide.

2° *Bisélénite aluminique.* On l'obtient en dissolvant le sel précédent, ou l'hydrate aluminique, dans l'acide sélénieux, et évaporant la liqueur. Il se dessèche en une masse gommeuse, [illegible] limpide comme de l'eau.

Arséniate aluminique. Il est insoluble, mais forme avec un excès d'acide, un sursel très-soluble, qui ne cristallise pas.

Le *chromate*, le *molybdate*, le *[illegible]*, l'*antimoniate*, le *tellurate* et le *tantalate aluminiques*, sont tous insolubles dans l'eau.

C. *Sulfosels d'aluminium.*

La grande affinité de l'aluminium pour l'oxigène fait [illegible] par la voie humide, il existe des sulfosels d'a-

luminium ; cependant, d'après l'analogie que présente l'aluminium avec le glucium et l'yttrium, on peut s'attendre à l'existence de quelques sulfosels aluminiques, du moins à l'état de dissolution ; mais il est toujours très-difficile de distinguer avec certitude les cas où il n'y a pas de décomposition, quand on mêle un sulfosel potassique avec la dissolution d'un sel aluminique, de ceux où le sulfosel aluminique reste dissous, après que la décomposition s'est opérée. Les précipités que les sulfosels produisent dans les dissolutions d'alumine, ne sont ordinairement qu'un mélange d'alumine avec le sulfide, car la liqueur prend l'odeur du gaz sulfide hydrique, qui s'est formé par l'oxidation de la sulfobase (du sulfosel ajouté) aux dépens de l'eau. Une autre preuve, que l'hydrate aluminique (ou le soussel aluminique) contenu dans le précipité, n'y est qu'à l'état de mélange, est que les acides que l'on met en contact avec ce précipité, dissolvent l'alumine mêlée avec le sulfide, sans qu'il y ait aucun dégagement de gaz sulfide hydrique. Nous manquons donc de résultats positifs par lesquels on puisse démontrer, avec certitude, qu'il existe des sulfosels aluminiques à l'état de dissolution aqueuse. On ne peut révoquer en doute que ces sels puissent être produits par la voie sèche, en faisant fondre les sulfides avec le sulfure aluminique ; mais ces combinaisons n'ont pas encore été examinées.

X. *Sels de glucium.*

Les sels de glucium ont une saveur astringente et douce. Ils sont précipités par les alcalis ; mais le précipité est dissous par un excès d'hydrate potassique ou sodique, ainsi que par les carbonates de ces deux alcalis et le carbonate ammonique ; cependant les carbonates alcalins en dissolvent beaucoup moins. Le cyanure ferroso-potassique ne précipite pas les sels de glucium, mais ils sont précipités par le sulfhydrate potassique, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Une des propriétés caractéristiques des sels de glucium consiste en ce que, quand on mêle la dissolution chaude d'un de ces sels

avec une dissolution également chaude de fluorure potassique, qu'on verse de ce dernier sel dans la dissolution du premier jusqu'à ce qu'on voie paraître un précipité, et qu'on laisse alors refroidir le mélange, il se dépose un sel double, cristallisé en petites paillettes peu solubles.

A. *Sels haloïdes de glucium.*

Chlorure glucique (muriate de glucine). 1° *Chlorure acide.* Il cristallise facilement; les cristaux se dissolvent aisément dans l'eau et dans l'alcool et ne s'humectent pas à l'air.

2° *Chlorure neutre.* Il se forme quand on évapore la dissolution du sel acide; l'acide se volatilise alors, et le sel neutre se réduit, à une douce chaleur, en une masse gommeuse, qui contient de l'eau combinée. Pour avoir ce sel à l'état anhydre, il faut avoir recours au procédé employé pour la préparation du chlorure aluminique. Le chlorure glucique se sublime alors en aiguilles blanches et brillantes, qui entrent aisément en fusion et qu'il est facile de sublimer de nouveau. Elles se dissolvent dans l'eau, avec dégagement de chaleur, et se liquéfient promptement à l'air. Lorsqu'on évapore la dissolution et qu'on calcine le résidu, il se dégage de l'acide hydrochlorique, et il reste de la glucine.

3° *Chlorure basique.* On l'obtient en faisant bouillir le sel neutre, soit seul, soit avec de l'hydrate glucique; ou en ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution froide du chlorure neutre, avec la précaution de ne pas précipiter toute la glucine. Le sel basique ainsi obtenu est une masse blanche, volumineuse, insoluble dans l'eau.

Bromure glucique. On l'obtient à l'état anhydre, quand on chauffe le glucium dans de la vapeur de brome. Le glucium brûle avec vivacité, et le bromure se sublime en longues aiguilles blanches, très-fusibles et très-volatiles, qui se dissolvent dans l'eau avec dégagement de beaucoup de chaleur.

Iodure glucique. On l'obtient comme le bromure, auquel il ressemble par ses propriétés.

Fluorure glucique (fluate de glucine). On l'obtient en dissolvant l'hydrate glucique dans l'acide hydrofluorique. Il se dissout dans l'eau en toutes proportions, et se dessèche en une masse incolore, parfaitement transparente, qui se maintient limpide, jusqu'à la température de 60°, mais perd son eau de cristallisation à 100° et devient d'un blanc laiteux; à une température plus élevée encore il se boursouffle, et fond à moitié comme de l'alun. Chauffé au rouge, le sel perd une partie de son acide, si toute l'eau n'en a pas été chassée préalablement. Le sel calciné se redissout dans l'eau, sans laisser de résidu; la dissolution a une saveur mois douce que celle des sels gluciques en général.

Fluorure glucico-potassique (fluate de glucine et de potasse). Ce sel double se précipite sous forme de petites paillettes, quand on mêle les dissolutions des deux sels. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, et cristallise par le refroidissement de la liqueur, en paillettes plus grandes. Il est probable que les autres alcalis forment aussi des sels doubles avec le fluorure glucique, mais l'expérience n'en a pas été faite.

Fluorure silicico-glucique (fluate de silice et de glucine). Ce sel est très-soluble dans l'eau et forme un sirop transparent et incolore, d'une saveur astringente, nullement sucrée. Par la dessiccation, il devient blanc, et quand la dissolution contenait un excès d'acide, le sel se détache du vase, tandisque le sel neutre s'y attache fortement; mais dans les deux cas le sel se dissout dans l'eau sans résidu. Quand on le décompose par une forte chaleur, il se gonfle un peu comme l'alun.

Le *cyanure* et le *sulfocyanure gluciques* sont inconnus.

B. *Oxisels de glucium.*

Sulfate glucique. L'acide sulfurique se combine en plusieurs proportions avec la glucine. Si l'on dissout cette terre dans un excès d'acide, qu'on évapore la dissolution jusqu'au point où l'excès d'acide commence à se volatiliser, et qu'on fasse digérer le tout avec de

l'alcool, celui-ci s'empare de l'acide libre, et laisse du *bisulfate glucique*, que l'on peut obtenir à l'état cristallisé. Quand on fait digérer une dissolution concentrée de ce sel avec du carbonate glucique pur, récemment précipité, l'acide carbonique se dégage, et la liqueur qui contient un soussel doit être filtrée sans être étendue d'eau. La dissolution filtrée se dessèche en une masse transparente gommeuse, qui est molle tant qu'elle est chaude, et qui devient dure en se refroidissant. Elle se boursouffle comme de l'alun, quand on la chauffe. Si la dissolution de ce sel est étendue d'eau avant qu'elle se soit desséchée, le sel subit une décomposition; du *sulfate glucique neutre* se dissout dans la liqueur, et il se précipite un sel qui contient un excès de base encore plus grand.

Dans ce dernier soussel, l'acide et la base contiennent la même quantité d'oxigène; dans l'autre sel basique, l'acide contient deux fois, dans le sel neutre trois fois, et dans le sel acide six fois autant d'oxigène que la glucine.

Nitrate glucique. Il cristallise difficilement, se réduit en poudre à une chaleur forte et prolongée, mais s'humecte ensuite à l'air. Il se dissout dans l'alcool, et montre beaucoup de tendance à abandonner de l'acide pendant l'évaporation, et à se transformer ainsi en soussel.

Phosphate glucique. Il forme un précipité mucilagineux, insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide. A la chaleur rouge, il fond en un verre transparent.

Phosphite glucique. C'est une poudre blanche, insoluble, qui se décompose à la distillation sèche, avec production de lumière et dégagement de gaz hydrogène pur.

Hypophosphite glucique. Il se dessèche en une masse dure, à cassure vitreuse.

Carbonate glucique. C'est un précipité floconneux et volumineux. Tel qu'on l'obtient en dissolvant le sel dans le carbonate ammonique, et le précipitant de la li-

queur par l'ébullition, il est grenu et tombe facilement au fond du vase. Après la dessiccation il est léger, fin et doux au toucher. Le carbonate glucique se dissout plus facilement que l'hydrate dans les carbonates alcalins. Si la liqueur de laquelle on le précipite par l'ébullition, contient un sel ammonique, celui-ci est peu à peu décomposé par le carbonate glucique qui se dissout en chassant l'ammoniaque.

Oxalate glucique. Il est soluble dans l'eau et se dessèche en une masse gommeuse, dont la saveur est plus douce que celle d'aucun autre sel glucique.

Silicate glucique. Ce sel est inconnu à l'état isolé, mais il forme, avec le silicate aluminique, deux sels doubles qu'on trouve dans le règne minéral, et dans lesquels l'oxigène de la glucine est à celui de l'alumine comme 1 : 2.

1° *Émeraude* ou *béril.* C'est un minéral dur, cristallisé en prismes hexaëdres, dans lequel l'acide silicique du sel glucique contient quatre fois, et celui du sel aluminique deux fois autant d'oxigène que la base. Quand il est coloré en vert par de l'oxide chromeux, il forme la véritable émeraude, et quand il est incolore et transparent, il constitue l'*aigue-marine ;* ces deux composés sont comptés parmi les pierres précieuses.

2° L'*euclase* est également cristallisée, dure et facile à fondre dans le sens des clivages naturels. L'acide silicique contient dans le sel glucique deux fois autant, et dans le sel aluminique la même quantité d'oxigène que la base.

Aluminate glucique. On le rencontre à l'état cristallisé dans la nature; les minéralogistes lui ont donné le nom de *cymophane* ou *chrysobéril;* il forme une des plus belles pierres précieuses. L'alumine contient dans cette combinaison, de même que dans toutes les autres où elle joue le rôle d'acide ou d'élément électronégatif, six fois autant d'oxigène que la base. Mais ce minéral renferme en outre de petites quantités d'acide titanique, d'acide silicique et d'oxide ferreux, en pro-

portions variables. De tous les corps oxidés, c'est le plus difficile à fondre.

Acétate glucique. Il se dissout facilement dans l'eau, et se dessèche en une masse gommeuse.

Tartrate glucique. Il est très-soluble, et difficile à obtenir sous forme cristalline.

Citrate glucique. Il se dessèche en une masse gommeuse.

Succinate glucique. Précipité peu soluble.

Gallate glucique. Il n'est connu qu'en ce que les sels gluciques neutres sont précipités par l'infusion de noix de galle.

Sélénite glucique. 1° Le *sélénite neutre* est une poudre blanche, insoluble.

2° Le *bisélénite glucique* est soluble et se dessèche, pendant l'évaporation, en une masse gommeuse qui finit par se fendiller. Les deux sels perdent l'acide sélénieux à la chaleur rouge.

Arséniate glucique. Il est insoluble, mais se dissout dans un excès d'acide, avec lequel il forme une combinaison incristallisable.

Chromate glucique. Il est insoluble et jaune. Avec excès d'acide, il forme une dissolution jaune, qui se dessèche en une masse gommeuse, incristallisable. Mêlée avec de l'acide sulfurique, elle donne, à ce qu'on prétend, un sel double à deux acides.

C. *Sulfosels de glucium.*

Les sulfosels de glucium sont solubles dans l'eau; on les connaît peu. Pour les préparer on fait bouillir l'hydrate glucique avec le sulfide, ou bien on décompose les sels gluciques par des sulfosels.

Le *sulfocarbonate* potassique ne précipite pas le chlorure glucique.

Sulfarséniate glucique. Il est soluble dans l'eau. Les sels gluciques neutres ne sont précipités ni par les sulfarséniates neutres, ni par les soussulfarséniates; l'hy-

drate glucique, mis en digestion avec du sulfide arsenique, en dissout une portion, de sorte qu'on obtient une dissolution jaunâtre, dans laquelle les acides font naître un précipité de sulfide arsenique. La quantité de sulfide dissous n'est cependant pas considérable, mais plus que suffisante pour mettre hors de doute que l'hydrate et le sulfide contribuent à leur dissolution réciproque.

Sulfarsénite glucique. Il forme un précipité jaune-clair, sans odeur de gaz sulfide hydrique. La liqueur superstagnante est jaune, ce qui est une preuve de la solubilité du précipité, qui conserve sa couleur, en se dessechant Il répand une faible odeur de gaz sulfide hydrique, lorsqu'on le traite par les acides. L'ammoniaque dissout le sulfide arsénieux, en laissant la glucine régénérée.

Sulfomolybdate glucique. Il se dissout dans l'eau, qui en est colorée en rouge; mais la dissolution se décompose très-lentement, en sorte que, quoiqu'elle précipite du sulfide molybdique au bout de douze heures, elle ne se trouve pas décolorée après cet intervalle.

Hypersulfomolybdate glucique. Il se précipite sous forme d'une poudre rouge.

Sulfotungstate glucique. Quand on mêle un sel glucique, soit avec du sulfotungstate potassique rouge, soit avec du sulfotungstate jaune, il ne se forme aucun précipité.

Sulfotellurate glucique. Ce sel ne peut être obtenu par la voie humide; la terre se précipite à l'état de mélange avec le sulfide tellurique, et il se dégage du gaz sulfide hydrique.

XI. *Sels d'yttrium.*

Les sels d'yttrium ont, comme les sels de glucium, une saveur sucrée et astringente. Leur poids spécifique est plus grand que celui de la plupart des autres sels terreux. Parmi les sels cristallisés, quelques-uns tirent sur le rouge améthyste, teinte que l'on peut attribuer avec

raison à la présence d'une petite quantité de manganèse. Les sels d'yttrium sont précipités en blanc par le cyanure ferroso-potassique. La potasse caustique y produit un précipité de même couleur, et qui n'est pas soluble dans un excès d'alcali. Les carbonates alcalins, mis en très-grand excès, dissolvent la terre précipitée, mais en quantité bien petite, comparativement à celle du dissolvant employé. La propriété la plus carastéristique de l'yttria consiste, outre la saveur de ses sels, en ce qu'elle forme avec l'acide sulfurique un sel cristallisé, facile à reconnaître, par les propriétés que nous décrirons plus bas.

A. *Sels haloïdes d'yttrium.*

Chlorure yttrique. On l'obtient en faisant rougir, au milieu d'un courant de gaz chlore, un mélange de charbon et d'yttria. Le chlorure se sublime en aiguilles blanches et brillantes, qui forment, aux endroits les plus voisins de la chaleur, une masse cristalline demi-fondue. Elles se dissolvent dans l'eau, en dégageant beaucoup de chaleur, et se liquéfient promptement à l'air. La dissolution donne, quand on l'évapore, une masse gommeuse, qui dégage de l'acide hydrochlorique et laisse de l'yttria, lorsqu'on l'expose à une plus forte chaleur.

Chlorure yttrico-potassique. On le prépare en mêlant les deux chlorures anhydres et chauffant le mélange. Ce sel se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. Le chlorure yttrique ne se volatilise pas, quand on chauffe cette combinaison.

Fluorure yttrique (fluate d'yttria). Il est insoluble, même dans un excès d'acide hydrofluorique. Sa saveur est astringente, et il rougit le papier de tournesol; quand on l'expose à la chaleur rouge, il perd de l'eau, sans être décomposé du reste, et après la calcination, il est insipide et ne réagit plus sur le papier de tournesol. On le rencontre, dans le règne minéral, mêlé avec les fluorures cérique et calcique ; mais jusqu'à présent on ne l'a trouvé que dans le voisinage de Fahlun.

Fluorure borico-yttrique (fluoborate d'yttria). Il ne se dissout que dans un excès d'acide, et cristallise quand on évapore celui-ci.

Fluorure silicico-yttrique (fluosilicate d'yttria). Il est insoluble, se dissout dans un excès d'acide, et reste sous forme de poudre insoluble, quand on évapore cet excès.

Le *cyanure* et le *sulfocyanure yttriques* sont inconnus.

B. *Oxisels d'yttrium.*

Sulfate yttrique. Il cristallise facilement. Les cristaux sont rosés, s'effleurissent à 40°, et deviennent d'un blanc laiteux, en conservant cependant leur forme. Ils ne reprennent pas leur transparence dans l'eau. Ce sel est remarquable par la lenteur avec laquelle il se dissout, même dans l'eau chaude; cette lenteur est telle, qu'on croirait d'abord qu'il est insoluble; mais peu à peu il se dissout complètement. La dissolution saturée en contient de $\frac{1}{45}$ à $\frac{1}{30}$ de son poids. Un excès d'acide rend ce sel moins soluble et favorise sa cristallisation. A la chaleur rouge, le sulfate yttrique perd $\frac{2}{3}$ de son acide et passe à l'état de soussel. Par une chaleur très-forte et prolongée, on parvient à chasser tout l'acide. On peut aussi obtenir le *soussel*, en précipitant le sel neutre par l'ammoniaque en excès, qui ne s'empare que des deux tiers de l'acide.

Sulfate yttrico-potassique. Il se dissout tout aussi difficilement que le sel précédent, et se dépose, par l'évaporation, sous forme d'une croûte saline blanche, irrégulière.

Nitrate yttrique. Ce sel est déliquescent; en abandonnant sa dissolution concentrée à elle-même, il forme, au bout d'un certain temps, des cristaux incolores assez volumineux. A l'aide de la chaleur, il se dessèche en une masse gommeuse.

Phosphate yttrique. 1° *Phosphate neutre.* Il est insoluble, et ne fond pas au chalumeau.

2e *Phosphate sesquiyttrique.* Il s'obtient en précipitant la terre, à l'aide de l'ammoniaque, d'une dissolution acide contenant de l'acide phosphorique. Il se précipite aussi, quand on fait bouillir une dissolution saturée de sel neutre dans l'acide nitrique ou hydrochlorique. Le précipité est gélatineux et demi-translucide. Si on le dissout dans un de ces acides, et qu'on évapore la dissolution, on trouve sur le verre un résidu d'un blanc d'émail, insoluble dans l'eau. Si on le dissout dans un excès d'acide sulfurique, et qu'on évapore la liqueur, le sel cristallise. L'eau-mère acide, concentrée, ne contient point d'yttria en dissolution, et les cristaux se dissolvent partiellement dans l'eau, en laissant un squelette de la forme des cristaux, qui consiste en phosphate yttrique neutre. Si, après avoir lavé le soussel, on le laisse sécher peu à peu à l'air, il absorbe de l'acide carbonique, devient neutre, et se dissout ensuite avec effervescence dans les acides. Après une forte calcination, il est très-peu soluble dans les acides. On l'a trouvé à Lindesness, en Norwège, sous forme d'un minéral cristallisé, complètement insoluble dans les acides. Les propriétés singulières de ce sel fossile m'ont conduit à le considérer pendant quelque temps comme une terre particulière, à laquelle j'avais donné le nom de thorine, jusqu'à ce que, par une nouvelle analyse, j'ai trouvé qu'il contenait de l'acide phosphorique.

Carbonate yttrique. Il se présente sous forme d'un léger précipité floconneux, qui se dissout, en petite quantité, dans l'eau chargée d'acide carbonique et dans les carbonates alcalins. Il décompose les sels ammoniques, et se dissout peu à peu dans une liqueur qui en contient.

Carbonate yttrico-ammonique. Si l'on verse du carbonate ammonique sur du carbonate yttrique, une grande partie de ce dernier se dissout. En laissant reposer la liqueur pendant vingt-quatre heures, presque tout ce qui s'était dissous se dépose en petits cristaux, et souvent la portion de sel qui n'avait pas été dissoute, devient cristalline, et forme ce sel double, qui ne se dis-

sout pas dans le carbonate ammonique. Il est décomposé par l'ébullition, et donne un résidu de carbonate yttrique.

Oxalate yttrique. Il est insoluble dans l'eau.

Oxalate yttrico-potassique. C'est un précipité insoluble qui laisse, après la calcination, un mélange de carbonate potassique et d'yttria.

Borate yttrique. Il est insoluble, et se précipite sous forme d'une poudre blanche.

Silicate yttrique. Mêlé avec les silicates céreux et ferreux, il se trouve dans la *gadolinite* et dans l'*orthite*, minéraux noirs et brillans, dont le premier se rencontre, encore plus rarement que le second, dans le granit scandinave.

Acétate yttrique. Il forme des cristaux roses, inaltérables à l'air.

Tartrate yttrique. Il est peu soluble dans l'eau, et se dissout dans les alcalis.

Citrate yttrique. Il est insoluble.

Succinate yttrique. Il est très-peu soluble, et se précipite quand on mêle des dissolutions concentrées des sels servant à le produire; en évaporant des dissolutions étendues, il cristallise en cubes.

Benzoate yttrique. Precipité volumineux, insoluble.

Sélénite yttrique. C'est un precipité blanc, caséeux, qui ne se dissout pas dans un excès d'acide sélénieux. Desséché, il forme une poudre blanche, qui abandonne d'abord de l'eau, puis son acide, quand on la chauffe jusqu'au rouge.

Arsénite yttrique. Il est insoluble. L'ammoniaque le convertit en soussel.

Chromate yttrique. Il [illegible] lise en petits prismes jaunes.

Molybdate et tungstate yttriques. [illegible]

Tantalate yttrique. Ce minéral très rare [illegible] près d'Yterby, et dans le voisinage de Fahlun. [illegible] à l'état de *tantalate double sesquibasique* d'yttria [illegible] ferreux et constitue ainsi le minéral connu [illegible] nom d'*yttrotantale*.

C. *Sulfosels d'yttrium.*

Le sulfure yttrique paraît former, comme le sulfure glucique, des sels solubles avec les sulfides. La dissolution de l'acétate yttrique n'est pas troublée par le sulfocarbonate potassique.

Sulfarséniate yttrique. Il est soluble dans l'eau, et peut être obtenu, comme le sel glucique correspondant, en faisant digérer l'hydrate yttrique avec du sulfide arsénique.

Sulfarsénite yttrique. Il se comporte comme le sel glucique.

Sulfomolybdate yttrique. Il paraît être soluble dans l'eau; car une dissolution d'acétate yttrique n'est pas précipitée par le sulfomolybdate potassique. Au bout de douze heures, il se forme un précipité brun, qui n'est autre chose que du sulfide molybdique, et ne dégage point de gaz sulfide hydrique quand on le traite par les acides. La liqueur se décolore, à mesure que le sulfide molybdique se précipite.

Hypersulfomolybdate yttrique. Il se précipite sous forme d'une poudre rouge.

XII. *Sels de zirconium.*

Les sels de zirconium ont un saveur purement astringente. Ils sont précipités par le sulfate potassique, qui s'empare d'une partie de leur acide pour se conv[illegible] en sursel, et ce précipité se distingue de ceux que donnent les sels de cérium et de thorium, en ce q[illegible] plus entièrement soluble dans l'eau. Ils sont prec[illegible] par la potasse caustique, dont un exc[illegible] [illegible] précipité. Le cyanure [illegible] potassique ne [illegible] pas les [illegible] zirconiques. Le sulf[illegible]ate potassique [illegible] l'hydrate zirconiqu[illegible] ce dégagement [illegible] hydrique. L'infusion [illegible] oxide galle [illegible] jaune.

A. *Sels haloïdes de zirconium.*

Chlorure zirconique (muriate de zircone). Il est très-soluble dans l'eau, et sa dissolution acide cristallise en aiguilles; l'eau-mère acide contient très-peu de chlorure zirconique. C'est là-dessus qu'est fondée la méthode de Chevreul, de débarrasser la zircone de l'oxide ferrique, lequel reste dissous dans la liqueur acide. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. A l'air ils s'effleurissent en perdant, non-seulement de l'eau, mais aussi la moitié du chlore, qui s'échappe à l'état d'acide hydrochlorique, tandis que la moitié du zirconium s'oxide et forme un *sel basique.* Lorsqu'on évapore jusqu'à siccité une dissolution du sel neutre, il se forme une substance jaunâtre gommeuse, et il se dégage de l'acide hydrochlorique. Cette substance se dissout dans l'eau avec lenteur, mais complètement; elle constitue le sel basique qui est composé de chlorure zirconique et de zircone dans une proportion telle, que le chlorure et l'oxide contiennent la même quantité de zirconium. Cette dissolution précipite la solution de colle forte. Si l'on fait bouillir la dissolution du sel basique pendant une heure et même plus, il se précipite un sel contenant un plus grand excès de base; il est gélatineux, demi-transparent, difficile à laver, et se désèche en une masse translucide, jaunâtre, dure et fendillée.

Fluorure zirconique. Il se dissout aisément dans l'eau. L'acide hydro-fluorique dissout de l'hydrate zirconique, jusqu'à ce que la liqueur ait perdu sa saveur acide et acquis une saveur astringente; évaporée à une douce chaleur, la dissolution donne un sel cristallisé, que l'eau décompose en soussel insoluble qui se sépare et en sel acide qui se dissout. En faisant bouillir cette dissolution, une partie de la terre se précipite, et la liqueur devient encore plus acide.

Fluorure zirconico-potassique. Il forme, comme le

sel aluminique, deux combinaisons. L'une prend naissance quand on verse goutte à goutte du fluorure zirconique dans du fluorure potassique, en employant des dissolutions un peu concentrées; l'autre se forme quand on verse le fluorure potassique dans le fluorure zirconique. Dans les deux cas, il faut se garder de précipiter tout le sel. Dans la première de ces combinaisons le fluor du sel potassique est à celui du sel zirconique, comme $1 : 1\frac{1}{2}$, dans la seconde, comme $1 : 2$. Aucune d'elles ne contient de l'eau de cristallisation. Elles se dissolvent toutes deux dans l'eau bouillante, et cristallisent par l'évaporation ou le refroidissement de la liqueur, en petits cristaux grenus, très-peu solubles dans l'eau froide. La chaleur rouge ne les décompose pas. C'est en réduisant ces sels par le potassium, qu'on se procure le zirconium.

Fluorure silicico-zirconique. Il se dissout facilement dans l'eau, et se dépose, par l'évaporation, en cristaux blancs et nacrés. Sa dissolution se trouble quand on la fait bouillir; néanmoins la majeure partie du sel reste en dissolution.

Le cyanure et le sulfo-cyanure zirconiques sont inconnus.

B. *Oxisels de zirconium.*

Sulfate zirconique. 1° *Sulfate neutre.* On le prépare en mêlant la zircone (même calcinée) à l'état de poudre fine avec de l'acide sulfurique étendu de la moitié ou d'un tiers de son poids d'eau, et faisant digérer le mélange jusqu'à ce que l'excès d'acide soit chassé à une température qui ne s'élève pas au-delà du rouge naissant. Le sel se dissout avec lenteur dans l'eau froide, mais très-promptement dans l'eau bouillante. En évaporant la dissolution, on obtient une masse gommeuse, qui finit par se dessécher en un résidu blanc et fendillé, sans traces de cristallisation. Cependant ce sel peut être obtenu sous forme cristalline; il suffit pour cela de mêler sa dissolution avec de l'acide sulfurique; il cristallise

alors à mesure que l'acide se concentre et forme son eau-mère. Les cristaux ne contiennent pas un excès d'acide combiné, et, après la cristallisation du sel, l'acide est presque exempt de zircone. Les cristaux peuvent être lavés à l'alcool. Le sulfate zirconique contient de l'eau de cristallisation, fond par l'action de la chaleur, se gonfle comme l'alun, et supporte la chaleur du rouge naissant, sans perdre de l'acide sulfurique. Au rouge vif, il est décomposé, et laisse de la zircone pure. L'ammoniaque versée en excès dans la dissolution de ce sel, en précipite de l'hydrate zirconique et non un soussulfate.

2° *Sulfate bizirconique.* Il se forme quand on ajoute de l'hydrate zirconique à une dissolution aqueuse concentrée du sel neutre, jusqu'à ce que la liqueur ne dissolve plus d'hydrate. En évaporant cette dissolution jusqu'à siccité, on obtient une masse gommeuse, fendillée, qui se dissout dans une très-petite quantité d'eau; mais si on l'étend d'eau, il se précipite un sel avec plus grand excès de base, et le précipité augmente avec le degré de dilution, jusqu'à ce que la liqueur ne renferme plus que du sel neutre.

3° *Sulfate trizirconique.* C'est le précipité qu'on obtient, comme nous venons de le dire. Le même sel se forme quand on mêle la dissolution du sel neutre, d'abord avec de l'esprit de vin, puis avec de l'eau. C'est une poudre blanche, floconneuse, insoluble dans l'eau. Dans ces trois sels les quantités de base sont à celle d'acide contenue dans le sel neutre, comme 1, 2 et 3.

Sulfate zirconico-potassique. Lorsqu'on mêle la dissolution d'un sel zirconique avec une dissolution de sulfate potassique, il se précipite de la zircone; si l'on ajoute assez de sulfate potassique pour que la liqueur en soit saturée, la plus grande partie de la zircone se sépare, enfin la totalité de la terre est précipitée, quand on neutralise exactement par la potasse l'acide contenu dans la liqueur. La cause de la précipitation de la zircone dépend de la tendance qu'a le sel potassique à devenir acide, et de celle que possède le sel zirconique

à devenir basique. Le précipité se dissout partiellement dans l'eau pure, et lorsqu'on le lave, l'eau de lavage se trouble au moment où elle arrive dans la liqueur qui a filtré la première. Si on fait bouillir la liqueur mêlée avec le précipité, une portion de ce dernier se dissout dans l'acide libre, et se précipite ensuite pendant le refroidissement; mais la partie non dissoute a éprouvé par l'ébullition un changement qui consiste en ce qu'elle est devenue insoluble, non-seulement dans l'eau, mais aussi dans les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique. Elle subit le même changement quand on la lave à l'eau bouillante. Cette combinaison insoluble est un soussel dans lequel l'acide est combiné avec six fois autant de base que dans le sel neutre, et en même temps avec une quantité de potasse si petite, qu'on pourrait regarder sa présence comme n'étant pas essentielle à la combinaison, si le sulfate sodique produisait un précipité analogue, ce qui n'arrive pourtant pas. Le soussel est dissous par le carbonate ammonique, et se précipite de la dissolution, quand on la fait bouillir; le précipité a conservé son insolubilité dans les acides. Pour le rendre soluble, il faut le faire bouillir ou fondre avec de la potasse ou de la soude caustiques, puis le laver avec soin; l'hydrate reste alors à l'état de pureté. Le bisulfate potassique dissout la zircone par la fusion, et forme avec elle un sel double qui est parfaitement transparent à l'état fondu. L'eau qu'on verse sur ce sel double, s'empare du bisulfate potassique, et laisse le sel basique peu soluble dont il vient d'être question. Quand la masse saline fondue contient un grand excès de bisulfate, elle se dissout entièrement dans l'eau. La propriété que possède la zircone d'être précipitée par le sulfate potassique, peut être utilisée pour séparer la terre du fer et d'autres corps étrangers.

Sulfate zirconico-ammonique. Ce sel double se précipite quand on mêle une dissolution de zircone neutre et concentrée, avec du sulfate ammonique. Il ressemble au sel précédent, mais se dissout, tant dans l'eau froide

et dans l'eau bouillante que dans les acides. Quelquefois on ne réussit pas à produire cette combinaison, et souvent elle se redissout sur-le-champ.

Nitrate zirconique. Il est soluble et se dessèche, à l'aide de la chaleur, en une substance gommeuse, qui finit par se transformer en une masse fendillée. Cette masse se redissout entièrement dans l'eau quand la chaleur ne s'est pas élevée au-dessus de 100°, et la dissolution possède la propriété de dissoudre une quantité considérable d'hydrate zirconique, avec lequel elle forme un soussel soluble. On peut ajouter beaucoup d'alcali à cette dissolution avant qu'il se produise un précipité.

Phosphate zirconique. Il est insoluble dans l'eau.

Carbonate zirconique. De même. Ce sel contient de l'eau combinée.

Oxalate zirconique. Il ne se dissout pas, même dans un excès d'acide. C'est là-dessus qu'est fondé le mode de purification proposé par Dubois et Silveira, qui consiste à faire bouillir la zircone avec de l'acide oxalique, lequel dissout l'oxide ferrique et laisse l'oxalate zirconique.

Borate zirconique. Il est insoluble.

Silicate zirconique. On le rencontre dans le règne minéral où il porte le nom de *zircon ;* quand il est transparent et d'un rouge foncé, on l'appelle *hyacinthe*, et on le compte alors parmi les pierres précieuses. Il est toujours cristallisé et très-dur. L'hyacinthe perd, à la chaleur rouge, sa couleur et devient limpide comme de l'eau. Il est insoluble dans les acides, sans excepter l'acide hydrofluorique, et il n'est décomposé que quand on le calcine avec un alcali caustique, opération pour laquelle la soude est préférable à la potasse, parce que cette dernière donne naissance à un soussel double, lorsqu'on traite la masse par un acide et que ce soussel exige, pour être décomposé et dissous, une nouvelle calcination. Dans le zircon, l'acide et la base contiennent la même quantité d'oxigène. On trouve du silicate zirconique dans un seul autre minéral, l'*eudialyte*, dans lequel il est com-

biné avec les silicates sodique, ferreux et manganeux.

Acétate zirconique. Il se dessèche en une substance blanche, pulvérulente, qui se liquéfie à l'air, et se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool.

Tartrate zirconique. A l'aide d'un excès d'acide, il se dissout aisément dans l'eau. Le tartrate ammonique trouble la dissolution des sels zirconiques neutres, mais le précipité est redissous par un alcali, et le tartrate zirconique n'est précipité, ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates alcalins.

Citrate zirconique. Il est soluble dans l'eau.

Benzoate et succinate zirconiques. Ils sont tous les deux insolubles.

Sélénite zirconique. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide sélénieux, et qui est décomposée par la calcination.

Arséniate zirconique. Il est insoluble.

Titanate zirconique. On le trouve près de Fredrikswärn en Norwège, où il est accompagné des zircons. Il est contenu dans deux minéraux cristallisés, tant en prismes rectangulaires à quatre pans, étroits et noirs, qu'en octaëdres noirs ou jaunâtres; ces minéraux, connus sous les noms de *polymignite* et de *pyrochlore*, présentent à l'analyse un grand problème, relativement à la difficulté qu'éprouve le chimiste quand il s'agit de séparer l'acide titanique de la zircone, de manière à pouvoir évaluer la quantité de chacun de ces corps. Ils contiennent en outre des titanates yttrique, céreux, ferreux, manganeux et calcique.

C. *Sulfosels de zirconium.*

Le sulfure de zirconium forme des sels, pour la plupart insolubles ou peu solubles; après la dessiccation, ils ne sont pas attaqués par l'acide hydrochlorique ou l'acide sulfurique étendu.

Sulfarséniate zirconique. Il est précipité, tant par les sulfarséniates que par les soussulfarséniates. Le précipité ne se montre qu'au bout de quelques instans; il

est d'un jaune citron à l'état humide, et d'un jaune orangé après la dessiccation, par laquelle la couleur du sulfure zirconique devient prédominante. Il n'est pas le moins du monde altéré par les acides, qui ne lui enlèvent point de zircone. On sait que le sulfure zirconique est pareillement inattaquable aux acides.

Sulfarsénite zirconique. Il forme un précipité orange, qui devient plus foncé en se desséchant. La liqueur dont on l'a précipité, est jaune, ce qui prouve qu'il y est soluble.

Hyposulfarsénite zirconique. Il se présente sous forme d'un précipité brun-foncé, translucide, qui gagne lentement le fond du vase.

Sulfomolybdate zirconique. On ne sait pas avec certitude si ce sel existe ou non. Quand on veut le préparer par double décomposition, il se dégage du gaz sulfide hydrique; d'où l'on voit que la terre n'est pas réduite par la sulfobase du sel ajouté.

Sulfotungstate zirconique. C'est un précipité jaune-brunâtre.

XIII. *Sels de thorium.*

Les sels de thorium sont incolores quand l'acide qui entre dans leur composition n'est pas coloré. Ils ont une saveur purement astringente, qui n'est accompagnée d'aucun goût amer, acide ou salé. Leurs dissolutions sont précipitées en blanc par l'acide oxalique, même quand elles sont très-acides. Dans les dissolutions neutres, le cyanure ferroso-potassique forme un précipité blanc, et quand on dissout du sulfate potassique dans la dissolution d'un sel thorique, jusqu'à ce que la liqueur en soit saturée, ce sel y produit un précipité cristallisé de sulfate double, qui se dépose au bout de quelque temps. Ces trois réactions peuvent servir à distinguer les sels de thorium de tous les autres sels, à l'exception de ceux à base d'oxide céreux. Ils diffèrent de ces derniers tant par leur saveur qu'en ce que l'hydrate céreux, précipité par la potasse caustique, jaunit à l'air, tandis que l'hydrate tho-

rique reste blanc. Plusieurs sels thoriques donnent des précipités de soussels, quand on fait bouillir leur dissolution. Par la calcination, ils sont plus facilement décomposés que les sels de zirconium, et donnent un résidu de thorine pure.

A. *Sels haloïdes de thorium.*

Chlorure thorique. Pour l'avoir à l'état anhydre, on mêle la terre avec du sucre pur, on chauffe le mélange dans un creuset couvert, de manière à charbonner le sucre, et après avoir bien calciné la masse, on la chauffe jusqu'au rouge vif dans un tube de porcelaine, à travers lequel on fait passer un courant de gaz chlore sec, comme il a été dit à l'occasion du chlorure aluminique. Il se produit du gaz oxide carbonique et du chlorure thorique, et ce sel se dépose à l'endroit du tube où celui-ci cesse d'être rouge; il forme une masse demi-fondue, blanche, épaisse, à cassure cristalline; on peut le sublimer, et il donne alors un amas de cristaux blancs et brillans. Il se combine avec l'eau, en dégageant de la chaleur, et se liquéfie à l'air. Une fois combiné avec l'eau, il ne peut plus être obtenu à l'état anhydre, et quand on le chauffe, il se décompose, dégage de l'acide hydrochlorique et laisse de la thorine. On obtient le chlorure aqueux en dissolvant l'hydrate thorique dans l'acide hydrochlorique. Quand la liqueur contient un excès d'acide, on peut la faire cristalliser en la concentrant; elle donne alors une masse cristallisée en rayons. L'acide en excès ne se combine pas avec ce sel, mais il le rend moins soluble. Les cristaux sont déliquescens. Si l'on évapore la dissolution à une douce chaleur jusqu'à siccité, on obtient le chlorure thorique aqueux sous forme d'une masse saline, qui se liquéfie à l'air et ne donne point de cristaux. Cette masse est moins soluble dans l'acide hydrochlorique que dans l'eau; l'alcool la dissout facilement. La dissolution du chlorure thorique n'est ni décomposée ni troublée quand on la fait bouillir.

Le chlorure thorique forme avec la thorine des com-

binaisons basiques, qui n'ont pas encore été examinées. Si, dans la préparation du chlorure thorique, on fait arriver le gaz chlore, à son issue du tube de porcelaine, dans un récipient de verre, il laisse sur le verre un léger enduit blanc, nullement cristallin, qui paraît se dissoudre dans l'eau; il cède, en effet, à celle-ci du chlorure thorique, mais il laisse sur le verre un résidu d'hydrate thorique, qui n'est pas visible tant qu'il est humide, devient blanc par la dessiccation, adhère fortement au verre et n'est soluble dans aucun acide autre que l'acide sulfurique concentré. Il est remarquable que la terre qu'on obtient ainsi par la voie humide, se trouve dans un état d'insolubilité dans les acides.

Chlorure thorico-potassique. On l'obtient en évaporant une dissolution des deux sels. Il est cristallisable, très-soluble, et se liquéfie presque à l'air. L'alcool le dissout aussi très-aisément. En chauffant le sel sec, au milieu d'un courant de gaz acide hydrochlorique, on parvient à le dépouiller d'eau, sans qu'il y en ait beaucoup de décomposé. La masse saline calcinée peut être employée à la réduction du thorium au moyen du potassium.

Bromure thorique. Le sel aqueux est produit par la dissolution de l'hydrate thorique dans l'acide hydrobromique. Par l'évaporation spontanée, il se dessèche en une masse gommeuse blanche. Si la liqueur contient un excès d'acide hydrobromique, celui-ci est décomposé, il se forme de l'eau et du bromure thorique gommeux, d'un jaune foncé, qui ne s'altère pas à l'air: c'est un degré supérieur de combinaison du thorium avec le brome. Lorsqu'on ajoute à ce sel jaune du bromure potassique, l'excès de brome, mis en liberté, se vaporise et il reste un sel double dissous dans la liqueur.

Fluorure thorique. C'est une poudre blanche que l'on obtient en versant de l'acide hydrofluorique sur l'hydrate thorique, et qui est insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide. Elle n'est pas décomposée par la calcination. Le potassium qu'on met en contact avec ce sel, ne réduit le

thorium qu'incomplètement, ce qui dépend uniquement de l'impossibilité dans laquelle on se trouve de faire un mélange intime.

Fluorure thorico-potassique. On l'obtient, en précipitant par l'acide hydrofluorique ou par un fluorure, le mélange d'un sel thorique avec un sel potassique. Ce sel double est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, et résiste à la chaleur rouge. Le potassium réduit, sans dégagement de lumière, le thorium contenu dans ce sel.

Cyanure ferroso-thorique. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche et pesante, quand on mêle une dissolution neutre de thorine avec du cyanure ferroso-potassique. Les acides dissolvent ce sel, les alcalis le décomposent, en mettant l'hydrate thorique à nu. Le cyanure ferrico-potassique ne trouble pas les dissolutions des sels thoriques.

B. *Oxisels de thorium.*

Sulfate thorique. Quand on veut préparer ce sel avec de la terre calcinée, il faut réduire celle-ci à l'état de poudre très-fine, car les parties plus grossières ne se dissolvent pas, après quoi on verse dessus de l'acide sulfurique, étendu d'une petite quantité d'eau, par exemple, de la moitié de son poids. Quand l'acide contient plus d'eau, il ne commence à agir sur la terre que lorsqu'il est arrivé à ce degré de concentration. Après une forte digestion de quelques heures, on chasse l'excès d'acide par une douce chaleur; le sel reste alors sous forme d'une poudre blanche. Il se dissout dans l'eau, quelquefois instantanément, d'autres fois au bout d'un certain temps. Si on verse dessus une très-petite quantité d'eau, le mélange s'échauffe, et le sel se dissout alors beaucoup plus lentement. Pour avoir du sulfate thorique cristallisé, il suffit d'ajouter un peu d'acide sulfurique à la dissolution, et de la livrer ensuite à l'évaporation spontanée à la température de 15° ou au-dessous. Le sel neutre cristallise peu peu, et l'acide, qui servait seu-

sement à déplacer le sel, finit par rester presque seul dans l'eau-mère. Les cristaux sont rhomboëdriques, et ne s'altèrent pas à l'air à 15° et au-dessous. A une température un peu plus élevée, ils deviennent d'un blanc laiteux et abandonnent $\frac{3}{5}$ de leur eau de cristallisation dont ils perdent la totalité à 60°, sans toutefois tomber en poussière. Ils contiennent 29 $\frac{1}{2}$ pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est quintuple de celui de la terre. Ce sel possède, de même que le sulfate yttrique, la propriété singulière de se dissoudre dans l'eau avec une lenteur extrême. Il peut rester longtemps dans l'eau, sans que les angles des cristaux s'arrondissent. Si on le chauffe dans l'eau, il ne tarde pas à devenir d'un blanc laiteux; en même temps il perd $\frac{3}{5}$ de son eau de cristallisation et s'entoure d'un nuage blanc, qui disparaît par le refroidissement. La cause de ce phénomène est que le sulfate thorique abandonne à une température un peu élevée, une partie de son eau, et forme une combinaison qui ne contient que 14 $\frac{1}{3}$ pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la terre comme 2 : 1; ce sel est d'autant moins soluble dans l'eau, que celle-ci approche davantage du point d'ébullition; mais la portion qui s'était déposée, se redissout à mesure que la liqueur se refroidit. Cette propriété est si prononcée, que quand on chauffe une dissolution étendue de sulfate thorique dans un vase plat, jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler, qu'on l'enlève alors du feu, et qu'on souffle fortement contre la surface, la dissolution reprend sa limpidité. Une dissolution de ce sel, avec ou sans excès d'acide, étant évaporée à l'aide de la chaleur, le sel se dépose sous forme d'une masse très-volumineuse, légère, d'un blanc laiteux, quand même la température n'a pas été élevée au-delà de 20°, et la liqueur finit par ne plus contenir que des traces de sel, et l'acide libre qui pouvait s'y trouver d'avance. Le sel qui s'est ainsi déposé peut être lavé à l'eau bouillante, sans perte considérable; il consiste en cristaux microscopiques in-

nugineux, très-déliés, mous et flexibles, qui se dissolvent complètement, quoiqu'avec lenteur, dans l'eau froide, et qui sont dissous beaucoup plus promptement quand le volume d'eau est grand. Il se passe des mois entiers, avant que l'eau soit saturée de ce sel.

Le sulfate thorique est insoluble dans l'alcool, qui le précipite d'une dissolution aqueuse; quand on opère à chaud, le sel ainsi précipité contient 14 $\frac{1}{3}$ d'eau combinée, tandis que, précipité à froid, il en retient 29 $\frac{1}{2}$ pour cent.

Quelques circonstances font présumer que la thorine se combine, par la voie sèche, avec un excès d'acide sulfurique, et que c'est ce sursulfate qui se dissout de suite dans l'eau.

Il existe aussi des sous-sulfates thoriques, et, à ce qu'il paraît, à plusieurs degrés de sursaturation. Si l'on ajoute de l'ammoniaque caustique à une dissolution neutre de sulfate thorique, il se forme un précipité qui ne tarde pas à disparaître, et qui paraît ainsi former un soussel soluble. Si l'on ajoute assez d'ammoniaque, pour que le précipité devienne permanant, sans que cependant toute la thorine soit précipitée, on obtient un soussel insoluble. Si l'on reçoit ce dernier sur un filtre, et qu'on le lave à l'eau, surtout à l'eau chaude, celle-ci s'empare d'une portion d'acide sulfurique, et il reste sur le filtre un sel qui contient encore plus de base en excès. On ne sait pas encore où s'arrête l'action décomposante de l'eau.

Sulfate thorico-potassique. Le meilleur moyen, pour préparer ce sel double, est de suspendre un morceau de sulfate potassique dans une dissolution de thorine. Au bout de quelque temps la liqueur commence à se troubler, et il se dépose au fond du vase une poudre cristalline, qui couvre aussi les parois du vase, et qui n'est autre chose que le sel double. On décante la liqueur, et on lave le précipité avec une dissolution saturée de sulfate potassique. Si l'on veut précipiter à l'état de sel double toute la thorine contenue dans une semblable

dissolution (et cette précipitation peut être importante dans des expériences analytiques), il faut, comme je l'ai dit en parlant de l'extraction de la terre, mêler la dissolution avec une dissolution de sulfate potassique saturée au point de l'ébullition, et mettre cette dernière en quantité assez grande pour que la liqueur refroidie donne des cristaux de sulfate potassique excédant ; alors l'eau-mère restante ne contient plus de thorine. Le sel double précipité se dissout assez facilement dans l'eau froide, et encore mieux dans l'eau chaude, et cristallise soit par le refroidissement, soit par l'évaporation spontanée de la liqueur. Je l'ai obtenu cristallisé en prismes rectangulaires, qui étaient maclés en forme de croix par leurs sommets tronqués transversalement; la face extérieure avait des angles rentrans, longitudinaux, et les cristaux étaient par conséquent hémitropiques. En faisant bouillir pendant long-temps une dissolution neutre de ce sel, il se décompose jusqu'à un certain point ; il se forme du bisulfate potassique qui reste dissous, et il se dépose un sous-sulfate thorique. Mais ce dernier se dissout facilement dans les acides et diffère, sous ce rapport, du dépôt produit, dans les mêmes circonstances, par le sel zirconique correspondant. Le sulfate thorico-potassique est insoluble dans l'alcool. Il contient de l'eau de cristallisation, qui s'échappe à une douce chaleur, sans que les cristaux tombent en poussière. Si l'on chauffe un mélange de thorine et de bisulfate potassique, jusqu'à ce qu'il soit en fusion rouge, on obtient le même sel double; mais celui-ci ne se dissout pas dans le sel fondu. Le bisulfate thorico-potassique cristallisé est formé de 39,312 parties d'acide sulfurique, de 23,138 de potasse, de 33,139 de thorine, et de 4,412 d'eau; la terre, l'alcali et l'eau contiennent tous la même quantité d'oxigène. On n'est pas parvenu à combiner ces deux sels dans d'autres proportions.

Nitrate thorique. Il est très-soluble, tant dans l'eau, que dans l'alcool. Placé dans un espace clos, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, il se dessèche

en une masse cristalline. A l'air, il reste sirupeux et dans un état demi-liquide. Sa dissolution n'est pas troublée par l'ébullition.

Nitrate thorico-potassique. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Par l'évaporation spontanée, il forme un amas de cristaux rayonnés.

Phosphate thorique. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide phosphorique, et difficile à fondre au chalumeau.

Borate thorique. Il se précipite en flocons blancs, insolubles dans l'eau et dans un excès d'acide borique.

Carbonate thorique. Il se précipite avec effervescence et contient par conséquent moins d'acide carbonique que les carbonates ordinaires. Il ne se dissout pas dans de l'eau saturée d'acide carbonique. L'hydrate thorique attire, pendant la dessiccation, l'acide carbonique de l'air, et se dissout ensuite avec effervescence dans les acides.

Oxalate thorique. C'est une poudre blanche, pesante, insoluble dans un excès d'acide oxalique, et très-peu soluble dans d'autres acides étendus. Il a beaucoup de tendance à passer sous forme laiteuse à travers le filtre sur lequel on le lave; mais cela n'arrive pas quand on se sert, pour le laver, d'une eau contenant en dissolution un peu d'acide oxalique.

Oxalate thorico-potassique. C'est une poudre semblable à la précédente, et insoluble, comme elle, dans l'eau et dans les acides étendus. Ce sel diffère cependant de l'oxalate simple, en ce qu'il devient noir et alcalin quand on le calcine. Si on brûle le charbon, le résidu blanc se délite dans l'eau, qui dissout du carbonate potassique et laisse la terre blanche dans un état de grande division.

Arséniate thorique. Il est insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide arsenique.

Chromate thorique. Le sel neutre se précipite en flocons d'un jaune clair; le sel acide est soluble en jaune dans l'eau.

Molybdate thorique. Il est blanc et insoluble. Les bi-

molybdates précipitent aussi les dissolutions des sels thoriques.

Tungstate thorique. Comme le précédent.

Tartrate thorique. On le prépare en saturant l'hydrate thorique par l'acide tartrique. Il est blanc, floconneux, insoluble dans l'eau et soluble partiellement dans l'ammoniaque. Il est dissous par un excès d'acide tartrique, et donne alors, par l'évaporation, un sel acide cristallisé. Ce sursel est décomposé par l'alcool, en sel plus acide, qui s'y dissout, et en sel neutre, qui reste. Ni le surtartrate, ni aucun autre sel thorique auquel on a ajouté de l'acide tartrique, n'est précipité par les alcalis, et on ne peut en extraire la thorine qu'en détruisant l'acide tartrique par la calcination.

Tartrate thorico-potassique. On l'obtient en faisant digérer l'hydrate thorique avec de la crème de tartre et de l'eau. Il forme un sel cristallin, peu soluble, dont la dissolution n'est pas précipitée par les alcalis, et seulement rendue opaline par le cyanure ferroso-potassique.

Citrate thorique. On le prépare comme le tartrate. Il est insoluble à l'état neutre. Le surcitrate thorique est très-soluble dans l'eau, et donne après l'évaporation une masse sirupeuse non cristallisable, dont la saveur est plus acide qu'astringente. Le sel neutre et le sel acide se dissolvent dans l'ammoniaque caustique, et après l'évaporation de l'ammoniaque en excès, il reste une masse gommeuse, transparente, parfaitement soluble dans l'eau.

Acétate thorique. Quand on délaie de l'hydrate thorique encore humide dans un excès d'acide acétique, la terre se résout en une masse opaque, visqueuse, qui ressemble à de la colle de farine. Le carbonate thorique, au contraire, se délite simplement dans l'acide, en produisant de l'effervescence, mais il ne se dissout que peu de terre. Dans les deux cas, l'acétate thorique se sépare, par une douce évaporation, sous forme d'une masse non cristalline, d'un blanc laiteux, et l'acide en retient très-peu en dissolution. L'acétate potassique ne précipite pas la

thorine de ses dissolutions, même à l'aide de l'ébullition, parce qu'il se forme dans ce cas des sels doubles.

Succinate thorique. Il forme un précipité blanc, floconneux, quand on mêle le sulfate thorique neutre avec un succinate neutre. On obtient la même combinaison, quand on traite l'hydrate thorique par l'acide succinique; mais dans ce cas le sel est plus blanc et plus compacte. Il est peu soluble dans un excès d'acide succinique.

Formiate thorique. En dissolvant l'hydrate thorique dans l'acide formique, et livrant la dissolution à l'évaporation spontanée, on obtient un sel cristallisé, qui est décomposé par l'eau froide, en sel acide soluble, et en soussel qui reste. L'eau bouillante, au contraire, dissout le formiate thorique sans le décomposer. Il est peu soluble dans l'alcool.

C. *Sulfosels de thorium.*

Le thorium ne paraît pouvoir former, non plus que l'aluminium, des sulfosels par la voie humide; car quand on mêle, par exemple, du sulfate thorique avec du sulfarséniate sodique, il se produit un précipité, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, et les acides par lesquels on traite ce précipité, dissolvent la thorine sans dégagement de gaz sulfide hydrique. Le précipité consiste donc en un mélange d'hydrate thorique et de sulfide arsenique.

XIV. *Sels de cérium.*

Nous arrivons maintenant à un corps électropositif, qui forme plus d'une série de sels. Nous appellerons ces séries, d'après les degrés de combinaison, *sels céreux* et *sels cériques*. Les propriétés générales de ces sels sont les mêmes pour les sels haloïdes et pour les oxisels; mais elles sont différentes pour les sulfosels. Cette observation se rapporte, non-seulement au cérium, mais à tous les métaux qui forment plusieurs séries de sels.

Sels céreux.

Ils sont généralement incolores; quelques-uns tirent sur le rouge améthyste, comme les sels manganeux. Leur saveur est sucrée, et ensuite astringente. Ils ressemblent à un très-haut degré aux sels d'yttrium, desquels on ne pourrait les distinguer s'ils ne possédaient la propriété de former avec le sulfate potassique un sel peu soluble. La dissolution du cyanure ferroso-potassique les précipite en blanc; le gaz sulfide hydrique est sans action sur eux, mais les sulfhydrates les précipitent avec dégagement de gaz sulfide hydrique. En général, il est très-difficile d'obtenir les sels céreux parfaitement dépouillés de sels cériques.

Sels cériques.

On obtient ces sels en dissolvant, dans les acides, l'oxide cérique calciné. Ils se distinguent des autres sels par leur couleur jaune, quelquefois orange et par leur saveur douce-aigrelette et fortement astringente. Quand on les fait bouillir avec de l'acide hydrochlorique, ils dégagent du chlore et passent à l'état de sels céreux. Les sulfhydrates les précipitent en blanc.

A. *Sels haloïdes de cérium.*

Chlorure céreux. D'après Mosander, on l'obtient à l'état anhydre, en chauffant le sulfure céreux dans un courant de gaz chlore sec. Du chlorure de soufre se dégage et il se forme une masse blanche, poreuse, cohérente, qui entre en fusion au rouge naissant, sans se sublimer. Sa dissolution aqueuse est incolore; mais à l'air elle jaunit facilement, et contient alors du chlorure cérique. Le chlorure céreux cristallise difficilement, et seulement quand la dissolution est arrivée à consistance de miel. Al'air, il s'humecte promptement. L'alcool le dissout; la dissolution brûle avec une flamme verte, scintillante. Après la combustion de l'alcool, il reste un sel exempt de chlorure cérique. Chauffé dans une cornue, le chlorure

céreux abandonne d'abord son eau de cristallisation, puis une portion d'acide hydrochlorique qui est mêlée de chlore quand le sel contenait du chlorure cérique, et il reste à la fin un sel basique blanc, qui ne tarde pas à jaunir, quand on l'expose à l'air, après l'avoir humecté. On obtient le même sel basique, quand, dans la préparation du chlorure céreux, le gaz chlore est mêlé avec du gaz oxigène. Une fois produit, il est presque insoluble dans les acides, et ne peut être décomposé que par la calcination avec de la potasse.

Chlorure cérique. On l'obtient en dissolvant l'oxide cérique à froid dans l'acide hydrochlorique. La dissolution est d'un jaune rougeâtre; et quand elle contient un excès d'acide hydrochlorique, elle donne du chlore, pour peu qu'on la chauffe, après quoi il reste une dissolution d'un jaune doré qui paraît être un chlorure double céroso-cérique.

Fluorure céreux (protofluate de cérium.) Poudre blanche, insoluble.

Fluorure cérique (deutofluate de cérium.) Il se présente sous forme d'une poudre jaune, insoluble. On le rencontre dans le règne minéral, près de Fahlun, soit cristallisé en prismes hexagones, jaunes et opaques, soit à l'état de masse terreuse, blanche ou rose, soit en combinaison avec les fluorures yttrique et calcique (*yttrocérite*), et sous forme d'une masse brune, violette ou d'un gris blanchâtre, dont la cassure est cristalline. Tous ces composés contiennent un mélange de fluorure céreux et de fluorure cérique; mais ce dernier s'y trouve en plus grande quantité que le premier. On rencontre dans la même localité le fluorure cérique à l'état de sel basique, c'est-à-dire combiné avec de l'oxide cérique. Il est jaune et cristallin, mais très-rare.

Le *cyanure* et le *sulfocyanure de cérium* sont inconnus.

B. *Oxisels de cérium.*

a. Sels à base d'oxide céreux.

Sulfate céreux. On le prépare en dissolvant le car-

bonate céreux dans l'acide sulfurique et évaporant la dissolution jusqu'au point de cristallisation. Le sulfate forme de petits cristaux d'un rouge améthyste pâle, qui se dissolvent difficilement dans l'eau et ressemblent beaucoup au sel yttrique. Soumis à la distillation, le sulfate céreux abandonne une partie de son acide et se convertit en soussel. Chauffé à l'air libre, il laisse un soussel cérique. Le soussel céreux peut aussi être produit par la voie humide, en précipitant la dissolution du sel neutre par l'ammoniaque, dont un excès ne décompose pas le soussel; la potasse caustique même n'enlève pas tout l'acide sulfurique à l'oxide céreux.

Sulfate céroso-potassique. On l'obtient en ajoutant du sulfate potassique, sous forme solide, à la dissolution aqueuse d'un sel céreux, qui peut même contenir de l'acide libre. Après que la liqueur a dissous une certaine quantité de sulfate, il commence à se former un précipité blanc pulvérulent, qui va toujours en augmentant. Ce précipité est le sel double. Dès que la liqueur est parfaitement saturée de sulfate potassique, elle ne contient plus de cérium; mais, pour arriver à ce point, il est nécessaire que le sulfate potassique soit placé de manière à excèder la surface du liquide. Le sel double précipité est loin d'être insoluble dans l'eau pure; mais il ne se dissout pas dans une dissolution saturée de sulfate potassique, avec laquelle on peut le laver. En le dissolvant ensuite dans l'eau bouillante, il cristallise par le refroidissement en petits cristaux, tirant un peu sur le rouge améthyste. A la chaleur rouge, il entre en fusion, mais sans être décomposé. De tous les sels de cérium c'est celui-ci qui mérite le plus d'être connu, parce qu'on l'emploie, dans les analyses chimiques, pour séparer les oxides de cérium d'autres oxides. Si l'on essaie de précipiter l'oxide céreux de la dissolution du sel double dans l'eau bouillante, en y versant de l'hydrate ou du carbonate potassique, il se précipite toujours de l'hydrate céreux mêlé de soussulfate; il faut donc, pour avoir un résultat sûr, mettre un excès d'alcali, le faire digérer avec le précipité,

puis calciner l'oxide, le redissoudre et s'assurer si le sel dissous ne contient plus d'acide sulfurique. Le sulfate céroso-potassique est dissous par les acides qui transforment le sel potassique en bisulfate.

L'oxide céreux ne donne de combinaisons correspondantes, ni avec le sulfate sodique, ni même avec le sulfate ammonique, quoique ce dernier alcali ait beaucoup de tendance à produire les mêmes combinaisons que la potasse.

Hyposulfate céreux. D'après Heeren, il cristallise en prismes minces, incolores, inaltérables à l'air.

Sulfite céreux. On l'obtient en dissolvant le carbonate céreux dans l'acide sulfureux. La dissolution cristallise en aiguilles d'un rouge améthyste pâle.

Nitrate cereux. Il est incolore. Après l'évaporation jusqu'à consistance de miel, il cristallise en tables blanches, solubles dans l'alcool. Au feu, il est détruit, et laisse de l'oxide cérique.

Phosphate céreux. C'est un précipité blanc, insoluble, qui est dissous par les acides hydrochlorique et nitrique, mais ne se dissout pas dans un excès d'acide phosphorique.

Carbonate céreux. Il est insoluble, blanc, pulvérulent et léger. Quand on précipite ce sel à l'aide des carbonates alcalins, d'abord il ne se dégage point de gaz; mais après quelque temps le précipité commence à exhaler du gaz acide carbonique, avec une lente effervescence. On rencontre ce sel près de Riddarhytta, sous forme de petits cristaux blancs, à la surface du cérite. La chaleur le décompose; mais plus difficilement à l'abri du contact de l'air.

Oxalate céreux. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide oxalique. Il contient de l'eau combinée. Soumis à la distillation, il donne un mélange de gaz acide et oxide carboniques, et laisse de l'oxide céroso-cérique, mêlé avec un peu de carbure de cérium.

Oxalate céroso-potassique. C'est une poudre blan-

che, insoluble dans l'eau, qui laisse après la calcination un mélange de carbonate potassique et d'oxide céroso-cérique.

Silicate céreux. Il constitue le minéral dont on extrait ordinairement l'oxide céreux, et qui a reçu le nom de *cérite.* L'acide et la base y contiennent la même quantité d'oxigène. On le rencontrait dans une mine de fer, abandonnée aujourd'hui, celle de Bastnäs, près Riddarhytta dans la Westmanie, dont les haldes (les déblais) se composent principalement de ce minéral qui, quoique mêlé de beaucoup de matières étrangères, s'y trouve toujours en quantité telle que le chimiste n'en manquera jamais.

Acétate céreux. Il cristallise en petits groupes d'aiguilles déliées, ne s'altère pas à l'air, se dissout en très-petite quantité dans l'alcool, entre en fusion et se décompose quand on l'expose à l'action du feu.

Tartrate céreux. L'acide tartrique ne précipite pas la dissolution du chlorure céreux, mais les tartrates alcalins neutres y forment un précipité blanc de tartrate céreux neutre. Ce sel se dissout partiellement dans l'eau, et ne devient pas plus soluble par l'addition d'un excès d'acide tartrique. Le tartrate céreux se dissout dans les alcalis caustiques, surtout dans l'ammoniaque, et la dissolution donne, après l'évaporation, une masse gommeuse.

Citrate céreux. L'acide citrique ne trouble pas les dissolutions d'oxide céreux, mais les citrates y produisent un précipité pulvérulent de citrate céreux, qui est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans un excès d'acide citrique, et qui forme, après l'évaporation de cette dissolution, une masse gommeuse à laquelle l'alcool enlève l'excès d'acide, en laissant le sel neutre.

Benzoate céreux. Il est soluble dans l'eau. La dissolution cristallise, pendant l'évaporation, en petits grains cristallins. Si l'acide benzoïque employé à la préparation du sel, était sali par de la matière extractive, on obtiendrait en même temps une combinaison brune et insoluble de cette matière avec le benzoate.

Gallate céreux. L'acide gallique ne produit aucun précipité dans une dissolution neutre de chlorure céreux; mais quand on ajoute un peu d'alcali à ce mélange, il se précipite une masse d'un brun chocolat, qui devient peu à peu plus foncée, et qui se dissout dans un excès d'alcali, en donnant naissance à une dissolution d'un brun foncé qui, vue par transparence, tire sur le vert.

Succinate céreux. Il est peu soluble dans l'eau. Le précipité qui se forme d'abord, est redissous, quand on agite la liqueur, mais ensuite on obtient un précipité stable, qui est blanc. En évaporant la dissolution limpide, le sel dissous se dépose sous forme pulvérulente. Ce sel ne devient pas plus soluble par un excès d'acide succinique, mais des acides plus forts le dissolvent facilement. Le succinate ammonique ne décompose pas l'acétate céreux.

Sélénite céreux. C'est une poudre blanche, insoluble. Le *bisélénite* est soluble.

Arséniate céreux. Il est insoluble. Un excès d'acide arsenique le dissout; le sel acide se dessèche en une masse gélatineuse, transparente.

Chromate céreux. C'est une poudre jaunâtre, insoluble. Le *bichromate* se dissout aisément, et cristallise lentement en petits cristaux rouges et transparens.

Molybdate céreux. Il est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides.

b. Sels à base d'oxide cérique.

Sulfate cérique. Il peut être neutre ou basique. On obtient le sel *neutre*, en dissolvant l'oxide cérique dans l'acide sulfurique étendu, et évaporant peu à peu la dissolution jusqu'au point de cristallisation. La dissolution et les cristaux sont d'un jaune citron. Quand on laisse ces derniers à l'air, ils s'effleurissent lentement et se décolorent peu à peu. Le sulfate céreux donne, par la calcination à l'air libre, une poudre rouge brique foncée, qui est un soussel cérique, indécomposable par une cal-

cination ultérieure. Si l'on fait digérer ce sel brun avec de l'ammoniaque caustique, il abandonne encore une partie de son acide, et donne une poudre couleur de chair claire, contenant encore de l'acide sulfurique, qu'une plus grande quantité d'alcali ne peut lui enlever. Il paraît donc que l'oxide cérique, de même que les oxides de quelques autres métaux, peut produire des soussels à deux degrés de saturation. Le soussulfate cérique se dissout dans l'acide hydrochlorique sans être altéré, et les alcalis le précipitent dans le même état de cette dissolution, qui est d'un jaune doré.

Sulfate cérico-potassique. On le prépare comme le sel céreux, c'est-à-dire, en introduisant du sulfate potassique dans la dissolution d'un sel cérique. Le précipité se présente sous forme d'une poudre jaune-citron, dont la dissolution aqueuse donne, par l'évaporation, de petits cristaux d'un jaune foncé. L'ammoniaque caustique et les carbonates alcalins produisent aussi, dans la dissolution de ce sel, un précipité de soussel, qui retient l'acide sulfurique avec presque autant d'opiniâtreté que le sel céreux. La potasse caustique le décompose entièrement.

Nitrate cérique. Il donne, après l'évaporation, une masse jaune rougeâtre, qui ressemble au miel, offre des traces sensibles de cristallisation, et attire l'humidité de l'air.

Carbonate cérique. Il est insoluble, plus pesant, et d'un blanc moins pur que le sel céreux. D'après les expériences de Hisinger, il ne contient point d'eau de cristallisation.

Oxalate cérique. Il est insoluble dans l'eau. L'ammoniaque caustique le dissout; la dissolution évaporée dépose d'abord une poudre jaunâtre, et donne ensuite des cristaux d'un jaune-citron.

Sélénite cérique. C'est une poudre jaune qui perd son acide par la calcination. Le *bisélénite* se dessèche en un vernis jaune, qui abandonne de l'eau, quand on le chauffe, et devient opaque, blanc, et cristallin.

C. *Sulfosels de cérium.*

Le cérium forme avec le soufre, comme avec l'oxigène, deux bases salifiables; celle qui correspond à l'oxide cérique montre beaucoup de tendance à former des sulfosels solubles.

Sulfocarbonate céreux. Il paraît être soluble, car le chlorure céreux n'est pas précipité par les sulfocarbonates. Au bout de quelques heures la dissolution dépose une substance blanche, floconneuse.

Sulfarséniate céreux. Il forme, tant à l'état neutre qu'à l'état de soussel, un précipité jaune pâle, qui devient d'un jaune plus intense par la dessiccation.

Sulfarséniate cérique. Il est légèrement soluble dans l'eau, en sorte que la dissolution ne donne point de précipité lorsqu'elle est très-étendue.

Sulfarsénite céreux. Il donne un précipité d'un très-bel orange, semblable au chromate plombique. La liqueur superstagnante est jaune. Par la dessiccation, la couleur devient encore plus belle. Ce sel fond au rouge naissant, et devient transparent; ensuite il abandonne une partie de son sulfide arsénieux, mais conserve sa liquidité et sa transparence. Grillée à l'air, la masse fondue se transforme aisément en sulfate.

Sulfomolybdate céreux. Il donne un précipité gris foncé, presque noir, qui forme, après la dessiccation, une poudre d'un brun foncé. La liqueur est incolore.

Sulfomolybdate cérique. Il est soluble dans l'eau; une petite quantité du sel se précipite en brun, mais la majeure partie reste en dissolution, et donne à l'eau une couleur orange foncée. L'ammoniaque en précipite un sel basique sous forme d'une masse mucilagineuse de couleur brune, qui obstrue les pores du filtre, et se sépare difficilement de la partie liquide.

Les *hypersulfomolybdates céreux etériques* sont des précipités rouges et insolubles.

Sulfotungstate céreux. Il ne se précipite qu'au bout de vingt-quatre heures; le précipité est jaune. Le sulfotungstate potassique jaune, qui paraît contenir de l'oxi-

tungstate, précipite instantanément la dissolution du sel céreux.

Sulfotellurate tricéreux. Il se précipite sous forme d'une poudre jaune, qui se décompose peu à peu, et devient brune.

XV. *Sels de manganèse.*

Sels manganeux.

Ils forment en général des dissolutions incolores, ou légèrement colorées en rouge améthyste. Leur saveur est amère et astringente. Les alcalis caustiques les précipitent en blanc, et le précipité, exposé à l'air, devient jaunâtre, rouge-brun, et enfin noir. Les carbonates alcalins forment dans la dissolution des sels manganeux un précipité blanc qui prend, après quelque temps, une teinte améthyste quand on le laisse exposé à l'air. L'ammoniaque caustique, versé dans une dissolution neutre d'oxide manganeux, en précipite la moitié de l'oxide, et forme avec l'autre moitié un sel double, dans lequel l'ammoniaque et l'oxide manganeux saturent la même quantité d'acide. Si la dissolution est acide, l'ammoniaque forme un sel double, et il ne se produit point de précipité, quelque grand que soit l'excès d'ammoniaque ajouté à la dissolution. La liqueur contenant un excès d'ammoniaque se décompose graduellement à l'air, et dépose de l'hydrate manganique. Les dissolutions de sels manganeux ne sont précipitées ni par la teinture de noix de galle, ni par les chromates alcalins. Cependant les chromates donnent, au bout d'un certain temps, un précipité brun, provenant de la réduction de l'acide chromique. Ni la pile ni d'autres métaux ne précipitent le manganèse à l'état métallique de ces dissolutions. Les sulfhydrates y font naître un précipité rouge-brique; celui produit par le cyanure ferroso-potassique est blanc, et devient peu à peu rosé à l'air.

Sels manganiques.

Les sels manganiques sont peu connus, attendu qu'ils se transforment, avec la plus grande facilité, en sels man-

ganeux et en oxigène qui se dégage. Leur couleur est d'un violet foncé tirant sur le rouge, et quelquefois d'un noir tirant sur le jaune ou le rouge. Les corps combustibles qu'on met digérer avec ces sels, les transforment facilement en sels manganeux.

A. *Sels haloïdes de manganèse.*

Chlorure manganeux (protomuriate de manganèse). Il forme une dissolution rougeâtre, et cristallise en tables longitudinales quadrilatères, épaisses, de couleur rose, qui attirent promptement l'humidité de l'air, mais s'effleurissent et tombent en poussière à la température de 25°. D'après Proust, le sel anhydre fond à la chaleur rouge, sans se décomposer, et forme ensuite une masse saline, lamelleuse, d'un rouge sale. Chauffé au contact de l'air, il se décompose et laisse une masse cristalline, noire et brillante, qui cependant contient encore du chlore. Lorsqu'on expose aux rayons directs du soleil une dissolution de chlorure manganeux, ce sel absorbe de l'oxigène; d'après Buchholz, une partie du métal se précipite à l'état d'oxide manganique, et il reste dans la liqueur un chlorure double manganoso-manganique. Le chlorure manganeux se dissout dans l'alcool; la dissolution brûle avec une flamme rouge, scintillante, et cristallise en tables minces et transparentes, ou en petites aiguilles plates. D'après John, la pesanteur spécifique de ce sel est de 1,56.

Chlorure manganoso-ammonique. Il forme un sel double soluble, qui n'est pas précipité par l'ammoniaque caustique, et qui cristallise après l'évaporation.

Chlorure manganique (surmuriate de manganèse). On l'obtient en dissolvant à froid l'oxide manganique dans l'acide hydrochlorique. La dissolution est noire ou d'un jaune brunâtre, suivant son degré de concentration, Elle répand une odeur de chlore, et quand on en élève la température tant soit peu, elle est décomposée : du chlore se dégage, et il ne reste à la fin que du chlorure manganeux dans la liqueur. Par l'évaporation, il est également décomposé en chlorure manganeux et en gaz

chlore. John fit passer un courant de chlore à travers une dissolution de 300 grains de chlorure manganeux dans 12 onces d'eau refroidie à 5°. La liqueur se congela peu à peu et produisit une masse jaune, cristalline, qui entra en fusion à quelques degrés au-dessus de 5° et devint liquide en majeure partie. Exposés à l'air, les cristaux restans ne tardèrent pas à se liquéfier. Cette dissolution se comporte avec les réactifs précipitans, absolument comme le sulfate manganique rouge-bleuâtre. Par l'évaporation, elle est décomposée, comme la dissolution de l'oxide manganique dans l'acide hydrochlorique.

Chloride manganique. On le prépare, d'après Dumas, en dissolvant le manganate potassique ou caméléon minéral dans l'acide sulfurique concentré, versant la dissolution dans une cornue tubulée, et y ajoutant peu à peu de petites portions de chlorure potassique ou sodique fondu, c'est-à-dire anhydre. Il se dégage un gaz jaune-verdâtre, que l'on fait arriver dans un vase où il puisse être refroidi de — 15 à — 20°; il se condense alors en un liquide vert-brunâtre. Ce liquide répand à l'air une fumée purpurine, provenant de ce qu'il se forme de l'acide hydrochlorique et de l'acide manganique aux dépens de l'humidité de l'air. Mêlé avec l'eau, il forme avec elle une dissolution rouge, d'où l'on peut précipiter l'acide hydrochlorique au moyen de l'oxide argentique humide, en sorte que l'acide manganique reste seul dissous. En saturant la dissolution par une base, on obtient un chlorure et un manganate.

Iodure manganeux. On sait seulement qu'il est incolore, et très-soluble dans l'eau.

Fluorure manganeux (protofluate de manganèse). On le prépare en dissolvant du carbonate manganeux dans un excès d'acide hydrofluorique. Pendant l'évaporation de l'acide libre, le sel se dépose, tant à l'état pulvérulent que sous forme de petits cristaux irréguliers, qui, vus en masse, ont une teinte améthyste. Ils ne sont pas décomposés par la chaleur rouge.

Fluorure manganique (perfluate de manganèse). On

l'obtient en dissolvant dans l'acide hydrofluorique de l'hydrate manganique naturel, réduit en poudre fine par la lévigation. La dissolution est d'un rouge foncé très-intense, et dépose, pendant l'évaporation spontanée, des cristaux prismatiques d'un brun foncé, ou, quand ils sont petits, d'un rouge rubis et transparens. La poudre de ce sel est d'un rouge rose. Il se dissout dans une très-petite quantité d'eau, sans éprouver de décomposition; mais quand on étend la dissolution ou qu'on la fait bouillir, le sel se décompose, la liqueur devient acide, et il se précipite un sel basique brun-foncé, c'est-à-dire une combinaison d'oxide et de fluorure manganiques. Si la dissolution est acide, avant qu'on la fasse bouillir, une partie du précipité formé par l'ébullition, se redissout pendant le refroidissement. L'ammoniaque versée dans la dissolution de ce sel, en précipite de l'hydrate manganique, sans aucun mélange de fluorure.

Fluoride manganique. On l'obtient, d'après Wöhler, en mêlant le caméléon minéral avec du spathfluor en poudre, et chauffant ce mélange dans un appareil distillatoire de platine, après y avoir ajouté de l'acide sulfurique fumant. Il donne un gaz jaune verdâtre, qui se condense à l'air en vapeurs d'un rouge pourpre. Il se dissout dans l'eau, qui en est colorée en pourpre, et qui contient alors de l'acide hydrofluorique et de l'acide manganique. Par l'évaporation de la dissolution, il se transforme en fluorure manganique, avec dégagement de gaz oxigène et d'acide hydrofluorique.

Fluorure silicico-manganeux. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise, après une forte concentration, en prismes à six pans, réguliers, longs et étroits. Par une évaporation lente, il forme des prismes plus courts ou des cristaux rhomboëdriques. Ce sel a une légère teinte rouge. Soumis à la distillation, il donne d'abord une quantité d'eau, dont l'oxigène est septuple de ce qu'il en faudrait pour transformer le manganèse en oxide manganeux, puis il dégage du gaz fluoride silicique;

il reste dans la cornue du fluorure manganeux, qui a conservé la forme des cristaux.

Cyanure manganeux. On l'obtient en précipitant un sel manganeux par le cyanure potassique. Le précipité est d'un jaune grisâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès de cyanure potassique, et décomposable par les acides, avec dégagement d'acide hydrocyanique.

Cyanure manganoso-potassique. Il se forme, d'après L. Gmelin, quand on précipite un sel manganeux par le cyanure potassique, et qu'on redissout le précipité dans le cyanure potassique. La dissolution est rougeâtre, et cristallise après l'évaporation, en aiguilles d'un rouge brun. Mais ce sel a très-peu de stabilité et se décompose tant sous forme solide qu'à l'état de dissolution; il devient alors noir et dépose de l'hydrate manganique.

Sulfocyanure manganeux. C'est un sel incolore qui se dissout facilement dans l'eau, mais qui est presque insoluble dans l'alcool anhydre.

B. *Oxisels de manganèse.*

a. Sels à base d'oxide manganeux.

Sulfate manganeux. L'acide sulfurique concentré agit peu sur le manganèse métallique, mais l'acide étendu le dissout facilement. La dissolution paraît d'abord verdâtre, mais cette nuance ne tarde pas à disparaître, après quoi la dissolution fortement concentrée prend une légère couleur rose. On obtient ce sel aussi en dissolvant le carbonate manganeux dans l'acide sulfurique étendu. Par une évaporation rapide, le sel se précipite sous forme d'une poudre blanche, mais par l'évaporation spontanée, on peut l'obtenir en cristaux réguliers d'une légère teinte améthyste. A l'air ces cristaux ne s'oxident pas, mais ils s'effleurissent légèrement; chauffés, ils abandonnent facilement leur eau de cristal-

lisation, mais ils supportent une légère chaleur rouge, sans perdre de leur acide. Par une chaleur plus forte ce sel est décomposé, mais lentement et incomplètement. Sa pesanteur spécifique est de 1,834. Il se dissout dans deux parties et demie d'eau froide, mais il n'est pas soluble dans l'alcool. D'après Mitscherlich, il contient 32 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la base comme 4 : 1.

Sursulfate manganeux. On l'obtient en traitant le sel neutre par l'acide sulfurique. Il ne cristallise pas, ou du moins très-difficilement. De la propriété que possède l'acide sulfurique, de former un sel acide avec l'oxide manganeux, dépend la décomposition que le sel neutre éprouve, d'après John, quand on fait arriver un courant de chlore dans sa dissolution. Une partie de l'oxide manganeux se convertit alors en oxide manganique, qui se précipite, tandis qu'il se forme dans la liqueur un sel acide qui contient en outre de l'acide hydrochlorique. Par une douce évaporation, on obtient d'abord des cristaux de chlorure manganeux, et le sulfate acide qui ne cristallise pas, reste seul dans la liqueur.

Sulfate manganoso-potassique. On l'obtient en mêlant les deux sels et évaporant jusqu'à cristallisation. Les cristaux sont incolores et d'une forme compliquée; ils contiennent une quantité d'eau de cristallisation dont l'oxigène est sextuple de celui contenu dans chaque base.

Sulfate manganoso-ammonique. On prépare ce sel comme le précédent, auquel il ressemble parfaitement par son aspect et sa forme cristalline. L'eau de cristallisation y contient huit fois autant d'oxigène que l'oxide manganeux.

Hyposulfate manganeux. Pour le préparer, on commence par réduire en poudre fine le suroxide de manganèse naturel, puis on le traite par l'acide nitrique, pour enlever l'hydrate manganique qu'il contient; après quoi on le lave bien, on le mêle avec de l'eau, et on fait arriver un courant de gaz acide sulfureux dans le mélange. Le suroxide de manganèse cède de l'oxigène à une quantité d'acide sulfureux double de celle qui serait né-

cessaire pour former un sel neutre avec l'oxide manganeux produit; d'où résulte de l'hyposulfate manganeux neutre. A l'occasion de l'hyposulfate barytique nous avons déja indiqué la précaution qu'il faut prendre, pour éviter, autant que possible, qu'il ne se forme en même temps du sulfate manganeux. En évaporant la dissolution, il reste une masse saline déliquescente.

Sulfite manganeux. On le prépare en faisant passer un courant de gaz acide sulfureux à travers un mélange d'eau et de carbonate manganeux, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit chassé; le sel ainsi obtenu, se présente sous forme d'une poudre blanche, grenue, insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, et inaltérable à l'air. Il se dissout dans un excès d'acide sulfureux, et se décompose quand on le chauffe jusqu'au rouge.

Hyposulfite manganeux. On l'obtient en précipitant, par le sulfate manganeux, une dissolution d'hyposulfite calcique. On sait qu'il est soluble dans l'eau, mais ses autres propriétés sont inconnues.

Phosphate manganeux. C'est une poudre blanche, peu soluble, qui se dissout en petite quantité dans le carbonate ammonique, d'où elle est précipitée par l'ébullition. Traité par la potasse caustique bouillante, ce sel est décomposé et devient en même temps noir, parce que l'oxide manganeux passe à un degré supérieur d'oxidation. Dans les analyses, il est difficile de reconnaître ce sel, et on le confond souvent avec les phosphates calcique et magnésique.

Phosphite manganeux. On l'obtient, d'après H. Rose, en ajoutant à une dissolution concentrée d'un sel manganeux une dissolution également concentrée de chloride phosphoreux, qui a préalablement été saturée d'ammoniaque. Il se forme un précipité blanc, tirant un peu sur le rouge, et se dissolvant en petite quantité dans l'eau avec laquelle on le lave. Il contient 12 pour cent d'eau, dont l'oxigène est égal à celui de la base. Par une forte dessiccation, il perd la moitié de cette eau; quand on le chauffe ensuite dans une cornue, il se transforme en

phosphate, en répandant une lumière très-vive et dégageant le gaz que nous avons appelé pentahydrique (*Voy.* pag. 268 du 1er vol.). En dissolvant le résidu dans l'acide hydrochlorique, il laisse environ 0,03 d'un corps noir, qui consiste principalement en phosphore.

Hypophosphite manganeux. On le prépare en faisant bouillir le sel calcique avec de l'oxalate manganeux. Il est très-soluble dans l'eau, et se dessèche en une masse saline non-cristalline.

Carbonate manganeux. C'est une poudre blanche, insoluble, qui, comme les carbonates des terres alcalines, se dissout dans une eau chargée d'acide carbonique, et se trouve assez souvent sous cette forme dans nos eaux minérales. Il est décomposé par l'ébullition quand l'oxide manganeux trouve occasion d'absorber de l'oxigène. Exposé, sous forme sèche, à une température de 60°, il devient brunâtre. Il contient, dit-on, une quantité d'eau combinée dont l'oxigène n'est que la moitié de celui de la base. Il est décomposé par la chaleur rouge, et laisse de l'oxide manganeux quand on opère à l'abri du contact de l'air. On le rencontre dans le règne minéral, mais jamais à l'état de pureté; il est toujours mêlé avec une quantité plus ou moins grande de carbonate calcique et de carbonate ferreux, sels qui ont la même forme cristalline. Le sel naturel ne contient point d'eau. Sa présence dans le fer spathique est cause que celui-ci donne un fer particulièrement propre à la fabrication de l'acier.

Oxalate manganeux. C'est un sel très-peu soluble dans l'eau, qui se précipite sous forme d'une poudre blanche, et prend en séchant une teinte rosée.

Borate manganeux. Il est insoluble et se précipite à l'état de poudre blanche quand on mêle un sel manganeux avec une dissolution de borax. Si le sel manganeux contient une certaine quantité de magnésie, il ne se forme point de précipité, et si l'on mêle le borate manganeux récemment précipité avec une dissolution de sulfate magnésique, il se redissout.

Silicate manganeux. Il est inconnu à l'état neutre, mais se rencontre dans le règne minéral à l'état de soussel.

1° *Silicate trimanganeux.* Il est noir et a reçu par les minéralogistes le nom de *manganèse oxidé silicifère noir;* on l'a trouvé près de Klapperud en Dalékarlie. Il contient de l'eau dont l'oxigène est égal à celui de la base et à celui de l'acide silicique. Les acides le dissolvent facilement.

2° *Silicate sesquimanganeux.* C'est un minéral qu'on rencontre rarement cristallisé, mais ordinairement en masses compactes. Il a une belle couleur rose, et celui qui est cristallisé présente les mêmes clivages que le pyroxène. Il n'est pas décomposé par la voie humide, et a reçu le nom de *manganèse oxidé silicifère rouge.*

Acétate manganeux. Il cristallise en tables d'un rouge améthyste, ne s'altère pas à l'air, se dissout dans l'alcool et dans trois parties et demie d'eau froide.

Tartrate manganeux. C'est une poudre blanche, très-peu soluble dans l'eau.

Tartrate manganoso-potassique. On l'obtient en saturant le bitartrate potassique par le carbonate manganeux. On obtient aussi une dissolution de manganèse quand on fait digérer le sursel potassique avec du suroxide de manganèse; cette dissolution est colorée, mais elle perd sa couleur par l'ébullition. Ce sel double n'est précipité, ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates alcalins, et donne, après l'évaporation, une masse saline que l'on peut rarement obtenir sous forme de cristaux réguliers, et qui est très-soluble dans l'eau.

Malate manganeux. Il forme un sel *neutre* très-soluble qui est d'une apparence gommeuse après l'évaporation, et un sel *acide,* moins soluble, qui se précipite sous forme d'une poudre blanche, quand on traite le sel neutre par un excès d'acide. Ce sursel exige, pour se dissoudre, 41 parties d'eau froide, et se dépose, d'une dissolution saturée au point de l'ébullition, en cristaux roses et transparens. Il n'entre pas en fusion quand on le chauffe, et se décompose sans se boursoufler beaucoup.

Benzoate manganeux. Il cristallise en prismes minces et incolores, ou en feuilles, ne s'altère pas à l'air, se dissout dans l'alcool et dans l'eau; vingt parties d'eau froide, et une quantité d'eau bouillante beaucoup moins considérable, suffisent pour le dissoudre. Soumis à la distillation, il donne une huile qui ressemble beaucoup à l'huile de cannelle par sa couleur, sa consistance et son odeur; quand l'acide benzoïque du benzoate était impur, il se dégage d'abord un peu d'acide hydrocyanique.

Succinate manganeux. Il forme des cristaux réguliers, qui sont incolores, mais qui, vus en masse, présentent une teinte rougeâtre. Ils sont insolubles dans l'alcool, et se dissolvent dans 10 parties d'eau à 13°.

Formiate manganeux. Il forme un sel soluble qui cristallise en tables rougeâtres. Ce sel a peu de saveur, s'effleurit à l'air chaud et tombe en poussière. Il exige quinze parties d'eau froide pour se dissoudre; l'alcool ne le dissout pas.

Sélénite manganeux, 1° *sélénite neutre.* C'est une poudre blanche insoluble, qui, semblable au carbonate calcique, donne une poudre farineuse, cristalline, pendant la dessiccation. Il entre aisément en fusion et sans être décomposé, quand il est à l'abri du contact de l'air; dans le cas contraire, l'acide se volatilise, et l'oxide manganeux absorbe de l'oxigène. Le vase de verre dans lequel on fait fondre ce sel, se remplit de bulles, dont les unes crèvent vers l'intérieur, les autres vers l'extérieur du vase; cette réaction a lieu à une température où les autres parties du verre ne sont pas fondues, et sans que le verre soit coloré par le sel manganeux.

2° *Bisélénite.* Il se dissout facilement dans l'eau, et se dessèche en une masse saline pendant l'évaporation.

Arséniate manganeux. Il est blanc et insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide. Si l'on ajoute à la dissolution acide de petites portions de carbonate manganeux, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue neutre, l'arséniate manganeux se précipite, d'après Scheele,

sous forme de petits cristaux grenus, qui ne sont pas altérés par la chaleur rouge.

Chromate manganeux. Il est très-soluble; la dissolution est d'un brun châtain foncé, et a une saveur âcre avec un arrière-goût métallique. Par une évaporation prolongée, ce sel se décompose, et donne un précipité d'oxide manganique, tandis qu'il reste un sel acide en dissolution.

Molybdate manganeux. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, légèrement soluble.

Tungstate manganeux. Poudre blanche insoluble.

Antimoniate manganeux. Il est peu soluble. Quand on le prépare par double décomposition, le précipité qui se forme au commencement se redissout. Il est d'un blanc de neige, et inaltérable à l'air. Chauffé jusqu'au rouge il devient gris, et blanc au-dessus de cette température; mais il ne produit pas d'ignition, comme les antimoniates cobaltique et cuivrique, quoique après la calcination, il résiste comme eux à l'action des acides les plus forts.

Tellurate manganeux. Il est blanc et insoluble.

b. Sels à base d'oxide manganique.

Sulfate manganique. On le prépare en réduisant l'oxide manganique noir à l'état de poudre très-fine, et le faisant digérer à froid avec de l'acide sulfurique concentré. On obtient une dissolution d'un bleu violet, qui devient d'un rouge cramoisi, quand on y ajoute de l'eau, et d'un rouge de sang, par l'addition d'une quantité d'eau plus grande. Elle n'est pas altérée par une douce évaporation, mais par l'ébullition l'oxide manganique perd la majeure partie de son oxigène, et la liqueur devient incolore. A l'aide d'une douce chaleur, l'alcool réduit le sel à l'état de sel manganeux. Le sulfate manganique ne peut être neutralisé, ni amené à la cristallisation. Les alcalis caustiques le précipitent en brun foncé. Si l'on fait digérer l'oxide manganique avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient aussi du sulfate manganique; mais l'acide dissout une quantité

d'oxide moins grande. En faisant bouillir le suroxide avec de l'acide sulfurique, il se dissout avec un fort dégagement d'oxigène, et on obtient une dissolution rouge-pâle, contenant de l'oxide manganeux et de l'oxide manganique.

Sulfate manganico-potassique (alun à base de manganèse). On le prépare, d'après Mitscherlich, en mêlant une dissolution du sel précédent avec une dissolution saturée de sulfate potassique, et évaporant la liqueur à une douce chaleur, jusqu'à consistance de sirop. Par un refroidissement lent, le sel double cristallise en octaèdres d'un brun-violet, dont la composition correspond à celle de l'alun, en ce qu'il se formerait de l'alun, si l'on remplaçait le manganèse par la quantité d'aluminium, nécessaire pour former de l'alumine avec l'oxigène de l'oxide manganique. Ce sel est décomposé, quand on le dissout dans l'eau; car, après l'évaporation de la dissolution, le sel potassique cristallise seul. Ainsi, ce sel double ne prend naissance que quand la dissolution contient un grand excès de sel manganique.

Parmi les autres sels manganiques, il n'y en a aucun qui soit bien connu. Cela tient à ce que l'oxide manganique n'est connu que depuis peu, son existence ayant été contestée même par des chimistes distingués. On a donc fait peu d'essais pour produire immédiatement des sels manganiques, et on a toujours opéré, soit sur l'oxide manganoso-manganique, qui se décompose en oxide manganeux et en hydrate de suroxide, soit sur le suroxide de manganèse, qui ne se dissout qu'à une température où il s'en dégage de l'oxigène, et où l'oxide manganique se décompose aisément lui-même. Ainsi tous les essais faits avec les acides végétaux et le suroxide ont eu le même résultat : quand, par la décomposition d'une portion de l'acide, il s'était formé un sel coloré qui paraissait réellement être un sel manganique, l'acide du sel ne tardait pas à être détruit par la digestion avec l'excès de suroxide.

C. *Sulfosels de manganèse.*

On ignore si le manganèse forme avec le soufre plus d'une base : celle qu'on connaît correspond par sa composition à l'oxide manganeux. Les sels qu'elle produit sont presque tous solubles dans l'eau, et forment plusieurs degrés de saturation. Ceux à excès de base s'oxident facilement pendant la dessiccation, et se convertissent alors en un mélange d'oxide manganique et de sulfosel neutre.

Sulfocarbonate manganeux. Il forme d'abord une liqueur translucide d'un brun foncé ; mais ensuite le sel se dépose sous forme d'une poudre orange pâle. La liqueur superstagnante est jaune. Le précipité se dissout en jaune par le lavage. Il ne noircit pas sur le filtre, et donne après la dessiccation une masse un peu plus foncée, qui, étant distillée, dégage du gaz acide carbonique et du soufre, et laisse du sulfure vert de manganèse, soluble dans l'acide hydrochlorique sans aucun résidu de charbon.

Sulfarséniate manganeux. Il est jusqu'à un certain point soluble dans l'eau, tant à l'état neutre qu'à l'état de sulfarséniate sesquimanganeux. Les sels manganeux ne sont pas précipités par les sulfarséniates, et si l'on fait bouillir du carbonate manganeux avec du sulfide arsenique, récemment précipité et bien lavé, ce dernier se dissout quand l'ébullition est suffisamment prolongée, en produisant un dégagement de gaz acide carbonique. Cependant la meilleure manière d'obtenir ce sel est de faire digérer le sulfure manganeux récemment précipité et encore humide avec du sulfide arsenique et de l'eau. Une portion du sulfarséniate se dissout dans la liqueur, mais la plus grande partie reste sous forme d'une poudre jaune, qui se dissout par l'addition d'une plus grande quantité d'eau. Si l'on évapore la dissolution, il se précipite d'abord du soufre, et il se dépose ensuite une masse d'un jaune citron, qui ne se redissout pas complètement dans l'eau, parce qu'elle a été décomposée par l'air. La dis-

solution dans l'eau donne par les acides, un précipité abondant de sulfide arsenique, et dégage du sulfide hydrique, quand le sel a été fait avec du sulfure manganeux. Mais s'il a été préparé à l'aide du carbonate manganeux, le précipité a lieu sans dégagement de gaz sulfide hydrique. Si l'on verse de l'ammoniaque caustique concentrée sur le sel jaune pulvérulent, que l'on obtient en faisant digérer le sulfure manganeux avec du sulfide arsenique, ce sel est décomposé; l'ammoniaque s'empare d'une partie du sulfide arsenique, et laisse une poudre rouge-brique, qui a tout l'aspect du sulfure manganeux, mais en diffère cependant en ce qu'elle ne se décompose point à l'air, et supporte sans altération le lavage et la dessiccation, tandis que le sulfure manganeux brunit de suite dans les mêmes circonstances. Après la dessiccation, cette poudre est d'un rouge brique pâle. Elle consiste en *sulfarséniate trimanagneux*. Ce sel continue à brûler lorsqu'il a un point en ignition, et quand on le chauffe en masse, il brûle avec vivacité.

Sulfarsénite manganeux. Il forme un précipité orange, qui devient plus foncé par la dessiccation, mais qui est d'un beau jaune foncé, après avoir été broyé. Distillé, il donne du sulfide arsénieux et laisse pour résidu une substance vert-jaunâtre, qui ne se décompose plus. Elle est pulvérulente et tout-à-fait infusible. L'acide hydrochlorique par lequel on la traite, lui enlève du manganèse, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, et en sépare du sulfide arsénieux. C'est un sous-sel anhydre.

Hyposulfarsénite manganeux. C'est un précipité rouge foncé.

Sulfo-molybdate manganeux. Il est soluble dans l'eau, et s'obtient par la digestion du sulfure manganeux avec du sulfide molybdique et de l'eau. Le sulfide ne doit pas être mis en excès, parce que cet excès donnerait naissance à une combinaison insoluble. La dissolution est d'un jaune brunâtre, et se dessèche en un vernis transparent non-cristallin. Elle est préci-

pitée par l'ammoniaque, qui en sépare un sel basique, sous forme d'une poudre rouge foncé, dont la couleur devient plus sombre par la dessiccation, et tire sur le brun. Si l'ammoniaque est ajoutée en excès, le sel précipité se décompose jusqu'à un certain point, s'oxide en se desséchant, et devient noir. Ainsi les sels de manganèse ne sont précipités par les sulfomolybdates neutres, que quand on ajoute un alcali à la liqueur, cas dans lequel se forme le sel basique rouge, dont la couleur est brune quand il contient la plus légère trace de fer.

Hypersulfomolybdate manganeux. Il se précipite sous forme d'une poudre rouge.

Sulfotungstate manganeux. Il est soluble dans l'eau; la dissolution est jaune.

XVI. *Sels de fer.*

Sels ferreux.

Ils se distinguent par une couleur bleuâtre, tirant un peu sur le vert, et par une saveur particulière, douce, puis astringente; ils sont pour la plupart solubles dans l'eau. La dissolution absorbe du gaz oxide nitrique, et devient d'un brun foncé ou noire. La teinture de noix de galle ne les altère pas en vases clos, le cyanure ferroso-potassique les précipite en blanc, et le cyanure ferrico-potassique en bleu foncé; ils se troublent à l'air, laissent déposer une ocre jaune, qui est un soussel ferrique, et prennent en même temps une couleur vert pré ou jaune, en se convertissant en sels doubles ferroso-ferriques.

Sels ferriques.

Ils sont jaunes ou rouges, et ont une saveur âpre, astringente, peu douce. Il y en a beaucoup d'insolubles, et quelques-uns ont une grande tendance à former des soussels; en sorte qu'ils ne sont pas complètement décomposés par les alcalis. Le cyanure ferrico-potassique ne les trouble point, mais le cyanure ferroso-potassique

y fait naître un précipité de belle couleur bleu-foncé, et la teinture de noix de galle, un précipité noir. A l'état neutre, les dissolutions de ces sels ont une couleur rouge-brunâtre foncée, qui disparaît et passe au jaune clair, quand on y ajoute un excès d'acide. Les alcalis les précipitent complètement, et les précipités sont d'un rouge brun. Par l'ébullition avec une grande quantité d'eau, les sels ferriques neutres sont décomposés, il se précipite un soussel, et la liqueur devient fortement acide.

A. *Sels haloïdes de fer.*

Chlorure ferreux (protomuriate de fer). On l'obtient en dissolvant du fer dans de l'acide hydrochlorique; la dissolution s'opère avec violence, et produit un liquide vert-clair, d'où se déposent, pendant le refroidissement, de beaux cristaux de même couleur. Ce sel est très-soluble dans l'eau, et se dissout aussi dans l'alcool. De même que les oxisels ferreux, il absorbe du gaz oxide nitrique, avec lequel il produit les mêmes phénomènes que le sulfate. A une température élevée il fond dans son eau de cristallisation, et quand on le distille dans une cornue, il passe d'abord de l'acide hydrochlorique et de l'eau avec un peu de chlorure ferrique; puis, quand toute l'eau s'est échappée, et qu'on continue de chauffer, il se sublime à la température où le verre se ramollit, du chlorure ferreux blanc et incolore, qui affecte la forme cristalline, et on trouve au fond de la cornue un soussel vert-foncé, cristallisé en écailles, qui se dissout partiellement dans l'eau. Si l'on n'a pas opéré à l'abri du contact de l'air, le sublimé a une couleur dorée brillante, et contient du chlorure ferrique. D'après Faraday, le chlorure ferreux fondu absorbe avec avidité le gaz ammoniaque, se boursouffle et se transforme en une poudre blanche, qui abandonne l'ammoniaque quand on la chauffe. Mais si elle rencontre de l'humidité, elle se décompose; du sel ammoniac se

forme, et il se sépare de l'oxide ferreux qui s'oxide. On peut aussi obtenir du chlorure ferreux anhydre, en faisant passer du gaz acide hydrochlorique sur du fer chauffé au rouge; il se dégage alors du gaz hydrogène, et un sel blanc se dépose en petits cristaux sur le fer, ou, quand la chaleur est très-forte, ce sel se sublime aux parties moins chaudes de l'appareil.

Chlorure ferroso-ammonique. Ce sel se forme quand on fait bouillir une dissolution de sel ammoniac avec de la limaille de fer, ou quand on soumet à la distillation un mélange de ces deux corps. Ce sel n'est pas décomposé par l'ammoniaque, et donne, après l'évaporation, des cristaux verdâtres.

Chlorure ferrique (permuriate de fer). Par la voie sèche on l'obtient en faisant passer du chlore sur du fer doucement chauffé ; il se sublime alors un sel rouge très-volatil. Par la voie humide, on peut se procurer ce sel, en dissolvant, à l'aide de la digestion, l'oxide ferrique rouge dans l'acide hydrochlorique concentré, ou en mêlant le sel ferreux avec une quantité d'acide hydrochlorique, correspondante à la moitié du chlore que le sel renferme, faisant bouillir le mélange, et y ajoutant de petites portions d'acide nitrique, tant que l'addition de cet acide produit un dégagement de gaz oxide nitrique. Évaporée jusqu'à consistance de sirop, la dissolution donne par le refroidissement, de beaux cristaux rouges qui attirent l'humidité de l'air avec la plus grande facilité. Chauffé jusqu'au rouge, dans des vases distillatoires, ce sel donne d'abord de l'acide hydrochlorique liquide, contenant un peu de chlorure ferrique ; ensuite il se sublime un sel rouge, qui est du chlorure ferrique neutre et anhydre, et il reste dans la cornue un sous-chlorure ferrique, en lames brunes, brillantes et larges. Des vapeurs aqueuses et des vapeurs de chlorure ferrique se décomposent réciproquement à une température élevée ; il se forme de l'acide hydrochlorique et du chlorure ferreux, qui conservent la forme gazeuse, et il se dépose de l'oxide ferrique cristallisé sur les corps voisins. D'après

Mitscherlich, c'est ainsi que se forment dans les volcans les cristaux d'oxide ferrique, qui paraissent être sublimés, et ce chimiste a trouvé les mêmes cristaux dans un four où l'on vernissait de la poterie à l'aide du sel marin. Le chlorure ferrique se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Si l'on agite un mélange d'éther et d'une dissolution concentrée de ce sel dans l'eau, l'éther s'empare d'une partie du sel ferrique et devient d'un jaune d'or. A la lumière directe du soleil il perd sa couleur, mais il la reprend à l'ombre. On obtient un précipité de *chlorure ferrique basique*, quand on laisse exposée à l'air une dissolution de chlorure ferreux, ou quand le chlorure ferrique est incomplètement précipité par les alcalis caustiques. Il est insoluble dans la liqueur saline, mais il se dissout dans l'eau pure, de sorte qu'on ne peut le laver sur un filtre. A une température très-élevée, il se décompose ; du chlorure ferrique neutre se sublime, et il reste de l'oxide ferrique.

Chlorure ferrico-ammonique. On l'obtient en mêlant une dissolution de chlorure ferrique avec une dissolution de sel ammoniac, et évaporant la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Il forme de beaux cristaux cubiques, rouge-rubis, qui, malgré l'intensité de leur couleur, contiennent tout au plus deux pour cent de chlorure ferrique; en les dissolvant et les faisant cristalliser de nouveau, ils donnent du sel ammoniac pur, et la petite quantité de fer qu'ils renferment, reste dans la dissolution. Il paraît donc que ce sel est plutôt le résultat de la cristallisation simultanée de deux sels, qu'une véritable combinaison; car la proportion de fer y varie avec la quantité plus ou moins grande de chlorure ferrique qui se trouve dans l'eau-mère. Dans les pharmacies on prépare un sel jaune avec du sel ammoniac et de la limaille de fer; le mélange humecté est exposé pendant quelques jours à l'action de l'air, puis séché et sublimé dans un matras de verre. Ce sel consiste principalement en un sel double de chlorure ferreux, mais il contient en même temps une portion de

chlorure ferrique, qui le colore en jaune. On l'appelle *sel ammoniac martial.* La pharmacopée suédoise prescrit de mêler les dissolutions des deux sels et de les sécher en les remuant sans cesse.

Bromure ferreux. On le prépare en traitant le brome par un excès de fer, soit par la voie humide, soit par la voie sèche. A l'état anhydre, ce sel est d'un jaune clair, très-fusible, cristallin et lamelleux après le refroidissement; il se dissout dans l'eau, qui en prend une teinte verdâtre peu sensible, et cristallise, par le refroidissement de la dissolution chaude et concentrée, en cristaux verdâtres, qui contiennent de l'eau. A l'air, une partie du fer s'oxide, et la dissolution dépose du bromure ferrique basique, sous forme d'une poudre jaune.

Bromure ferrique. On l'obtient en faisant passer de la vapeur de brome sur du fer chaud. Le sel se sublime en cristaux d'un rouge foncé, qui se dissolvent en rouge dans l'eau. On obtient la même dissolution en traitant le fer, par la voie humide, par un excès de brome. En versant dans cette dissolution une quantité d'ammoniaque insuffisante pour précipiter tout le fer, il s'en sépare du bromure ferrique basique.

Iodure ferreux. Il se dissout aisément dans l'eau. La dissolution est d'un vert pâle, et donne, après l'évaporation, un sel qui ressemble parfaitement au chlorure.

Iodure ferrique. Sa dissolution dans l'eau est d'un rouge jaunâtre; il forme, dans les mêmes circonstances que le chlorure ferrique, un sel avec excès de base, qui donne de l'eau et de l'iode quand on le soumet à la distillation. Le résidu, qu'on trouve dans la cornue, est légèrement attirable à l'aimant.

Fluorure ferreux. Le meilleur moyen de le préparer, est de dissoudre le fer dans l'acide hydrofluorique. A mesure que l'acide se sature, le sel se dépose en petits cristaux blancs, qui à l'air deviennent d'un jaune pâle, et paraissent être des tables carrées. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau, et s'y dissout plus facilement quand

l'eau contient de l'acide libre. Il renferme de l'eau combinée, et se décompose, quand on le chauffe rapidement jusqu'au rouge; mais si on le dépouille préalablement de son eau, il ne se décompose plus.

Fluorure ferroso-potassique. Il forme un sel soluble qui cristallise, pendant l'évaporation, en cristaux grenus, ayant une teinte verdâtre à peine sensible.

Fluorure ferrique. On l'obtient en dissolvant l'hydrate ferrique dans l'acide hydrofluorique. La dissolution est incolore, même quand elle est saturée. Par l'évaporation, elle donne un sel cristallin couleur de chair pâle, d'une saveur douce et astringente. Ce sel se dissout avec lenteur, mais complètement; en ajoutant de petites portions d'ammoniaque à la dissolution, celle-ci ne passe pas par différentes nuances de rouge, comme il arrive aux oxisels et au chlorure ferriques. L'ammoniaque décompose ce sel, et produit dans sa dissolution un précipité jaune de *fluorure ferrique basique*, auquel un excès d'ammoniaque n'enlève pas le fluor. En se desséchant, il devient d'un jaune de rouille et pulvérulent.

Fluorure ferrico-potassique. Il forme deux sels doubles, dont l'un est produit quand on verse goutte à goutte le fluorure ferrique dans le fluorure potassique; l'autre, quand le fluorure potassique est versé dans la dissolution du fluorure ferrique. Ces deux sels sont incolores, cristallins, et solubles dans l'eau jusqu'à un certain point, en sorte que quand on se sert, pour les obtenir, de dissolutions bouillantes, ils forment, par le refroidissement de la liqueur, de petits cristaux. Dans le sel, qui se forme quand le mélange des dissolutions contient un excès de fluorure potassique, le fer et le potassium contiennent la même quantité de fluor, tandis que dans le sel qui a pris naissance dans une liqueur contenant un excès de fluorure ferrique, le fer contient une fois et demie autant de fluor que le potassium.

Fluorure silicico-ferreux. On le prépare en dissolvant de la limaille de fer dans l'acide hydrofluosilicique, et laissant évaporer la liqueur, à la température or-

dinaire, dans un vase de fer plat. Ce sel est si soluble, et son point de cristallisation est si près de la dessiccation complète, qu'il est difficile d'en avoir des cristaux, si l'on n'opère pas sur de grandes masses. Le sel cristallise alors en prismes hexagones réguliers, d'un vert bleuâtre, qui prennent une forme plus régulière, et une couleur plus pâle, quand on les redissout et qu'on les fait cristalliser une seconde fois.

Fluorure silicico-ferrique. On l'obtient en saturant de l'acide hydrofluosilicique par l'hydrate ferrique. La dissolution est peu colorée, et donne, quand on l'évapore, une gelée jaunâtre qui se transforme, par la dessiccation complète, en une masse gommeuse, demi-transparente, tirant sur la couleur de chair; cette masse se redissout complètement dans l'eau.

Fluorure titanico-ferrique. En mêlant les deux sels on obtient le sel double à l'état de dissolution jaune, qui donne par l'évaporation un sirop jaune, et à la fin une masse saline jaune-pâle, cristalline, qui se décompose quand on la traite par l'eau.

Cyanure ferreux (prussiate de protoxide). Pour l'obtenir à l'état de pureté, Robiquet indique le procédé suivant. On verse de l'eau saturée de gaz sulfide hydrique sur du bleu de Prusse, qui vient d'être précipité, et qui a été bien lavé, et on conserve le mélange pendant quelques jours dans un flacon bien bouché. Le sulfide hydrique fait passer au blanc la couleur bleue, et il se forme peu à peu de petits cristaux jaunes, qui bleuissent rapidement à l'air. En répétant cette expérience, je n'ai obtenu qu'une masse blanche, et la liqueur s'est trouvée contenir de l'acide hydrocyanique. On obtient également du cyanure ferreux, en chauffant doucement du cyanure ferroso-ammonique dans une cornue, jusqu'à ce qu'il ne se sublime plus de cyanure ammonique. Le cyanure ferreux reste dans la cornue sous forme d'une poudre grise jaunâtre, qui est verdâtre quand l'air n'a pas été parfaitement exclu. Le cyanure ferreux, préparé par ce moyen, se conserve sans se transformer

en bleu de Prusse. La composition de ce cyanure et des cyanures en général, est telle que si le carbone et le nitrogène s'acidifiaient, en absorbant de l'oxigène, l'acide nitrique, produit par le nitrogène, suffirait à lui seul pour former un sel neutre avec l'oxide ferreux, tandis que l'acide carbonique donnerait naissance à un bicarbonate.

Cyanure ferrique Ce sel n'existe qu'en combinaison avec d'autres cyanures, ainsi qu'on le verra plus loin.

Cyanures doubles de fer et d'autres métaux (prussiates ferrurés). Il en existe deux classes. Dans l'une, le fer est combiné avec la quantité de cyanogène nécessaire pour former de l'acide hydrocyanique avec l'hydrogène qui est mis en liberté, quand le fer se transforme en oxide ferreux aux dépens de l'eau; dans la seconde classe le fer est combiné avec une fois et demie autant de cyanogène; en sorte que quand il passe à l'état d'oxide ferrique aux dépens de l'eau, le cyanogène forme de l'acide hydrocyanique avec l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau.

1. *Sels doubles formés par le cyanure ferreux.* Cette classe de cyanures doubles a été connue et étudiée long-temps avant qu'on soit parvenu à déterminer de quelle manière ses élémens s'y trouvent unis. Le cyanure ferreux possède la propriété de former avec les cyanures de la plupart des corps connus, des combinaisons tant solubles qu'insolubles.

Cette classe de cyanures offre des propriétés générales, que je vais décrire avant de faire l'histoire particulière de chaque cyanure. Leur composition est telle que si on les considère comme des hydrocyanates d'oxibases, l'oxide ferreux contient toujours moitié autant d'oxigène que l'autre base; dans le cyanure double le fer est combiné avec moitié autant de cyanogène que l'autre métal. Ceux qui sont produits par les radicaux des alcalis et des terres alcalines, se dissolvent dans l'eau, cristallisent, et perdent leur eau de cristallisation dans un endroit chaud, ou dans le vide. Ceux au contraire, qui sont formés par les radicaux des terres et par les

métaux proprement dits, sont pour la plupart insolubles, et n'abandonnent pas toute leur eau, avant d'être décomposés par la chaleur. On pourrait donc plutôt les considérer comme des hydrocyanates que les premiers. Soumis à la distillation, les cyanures nommés les premiers ne se décomposent qu'avec lenteur; du gaz nitrogène se dégage, et le cyanure ferreux se décompose en laissant un quadricarbure de fer, tandis que l'autre cyanure n'est pas décomposé. Les cyanures formés par les métaux dont les oxides ne sont pas réduits par la simple chaleur, sont décomposés par la distillation, et donnent des carbures doubles, en produisant le phénomène de lumière, dont il a été question à l'occasion du carbure de fer (page 271 du volume précédent); quant aux cyanures des métaux nobles, leur cyanogène se dégage sans être décomposé, et le métal noble reste mêlé avec le quadricarbure de fer. Dans ces combinaisons, le cyanure ferreux n'est décomposé, ni par les alcalis, ni par le gaz sulfide hydrique; en un mot, la présence du fer dans ces composés ne peut être démontrée que par les réactifs qui détruisent le cyanure double, en oxidant les bases. Les cyanures doubles solubles sont décomposés par les acides concentrés, surtout à l'aide de la chaleur; il se précipite du cyanure ferreux sous forme d'une poudre blanche qui bleuit à l'air, et il se dégage de l'acide hydrocyanique. Les cyanures insolubles, au contraire, résistent beaucoup mieux à l'action décomposante des acides. La plupart d'entre eux se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré, sans se décomposer, et tous se combinent avec cet acide, même quand ils n'en sont pas dissous, en perdant leur couleur et se gonflant, de manière à produire une masse semblable à de la colle d'amidon. La dissolution est incolore, et quand on la laisse à l'air libre, il cristallise une combinaison du cyanure avec l'acide sulfurique, à mesure que le dissolvant attire de l'humidité. Cette combinaison peut être obtenue à l'état isolé; il suffit pour cela de poser la masse sur une brique qui absorbe l'acide adhérent. Ces composés, les

seuls de ce genre, doivent être considérés comme des combinaisons d'un oxacide avec les cyanures comme bases, dans lesquelles le cyanogène combiné avec les métaux remplace l'oxigène. Quand ces dissolutions dans l'acide sulfurique sont mêlées avec une plus grande quantité d'eau, le cyanure double se sépare sans être combiné avec de l'acide sulfurique, et se décompose, s'il est soluble, ou se précipite avec sa couleur et ses caractères primitifs, s'il est insoluble. Si l'on chauffe la dissolution dans l'acide sulfurique, elle se décompose; les métaux se combinent à l'état oxidé avec l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et du gaz nitrogène, et une grande partie de l'acide se trouve saturée d'ammoniaque formée par le nitrogène du cyanogène et l'hydrogène de l'eau. Si l'on continue à chauffer, le sel ammonique se décompose aussi, et l'on obtient du gaz acide sulfureux et du gaz nitrogène.

Je vais maintenant décrire les cyanures doubles, qui offrent le plus d'intérêt.

Cyanure ferroso-potassique (prussiate de potasse). On le prépare en grand, en mêlant des substances animales, c'est-à-dire nitrogénées, telles que du sang desséché, de la corne, etc., avec de la potasse et calcinant le mélange. La masse calcinée est dissoute dans l'eau, et la dissolution mêlée avec du sulfate ferreux, jusqu'à ce que le cyanure potassique soit transformé en cyanure ferroso-potassique; ce que l'on reconnaît à ce que le bleu de Prusse qui se forme alors, n'est plus décomposé. On évapore la liqueur jusqu'au point de cristallisation, on sépare le sulfate potassique, qui cristallise le premier, et l'on continue d'évaporer la dissolution; le sel double cristallise alors, mais il a besoin d'être débarrassé, par plusieurs cristallisations, du sulfate potassique qui s'y trouve mêlé. En petit, on prépare ce sel avec du bleu de Prusse pur qu'on réduit à cet effet en poudre fine, et qu'on fait bouillir avec du carbonate ou du bicarbonate ou de l'hydrate potassique. Le bleu de Prusse, qui est une combinaison de cyanure fer-

Page 18[illegible]

reux et de cyanure ferrique, est alors décomposé de telle sorte, que le fer du cyanure ferrique s'oxide aux dépens de la potasse, et cède son cyanogène au potassium; tandis que le cyanure ferreux se combine avec le cyanure potassique produit. Pendant que le mélange bout, on y ajoute de petites quantités de bleu de Prusse en poudre fine, jusqu'à ce que la portion mise la dernière ne soit plus altérée après quelques momens d'ébullition. La potasse est alors saturée. En évaporant la dissolution, à une douce chaleur, le cyanure ferroso-potassique cristallise en grandes tables rectangulaires, d'un jaune citron pur. Si la couleur du sel est impure, on le fait effleurir à l'aide de la chaleur, et on le chauffe dans une cornue jusqu'à ce qu'il entre en fusion; les matières colorantes étrangères sont alors détruites. Si le sel contient un excès d'alcali, on peut saturer ce dernier par du vinaigre distillé et précipiter le cyanure par l'alcool, soit de suite, soit après avoir concentré la liqueur par l'évaporation. Le précipité forme des paillettes brillantes, d'un jaune clair. Ce sel contient ordinairement du sulfate potassique, qu'il faut en séparer au moyen de l'acétate barytique, après quoi on enlève l'acétate potassique par l'alcool. En conservant ce sel dans un endroit tiède, ou en le plaçant à la température ordinaire, dans le vide, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique, il abandonne son eau de cristallisation, sans perdre sa forme ni sa cohérence. L'eau s'élève à 12, 82 pour cent de son poids et suffit exactement pour transformer les métaux en potasse et en oxide ferreux, et le cyanogène en acide hydrocyanique. Sur cent parties il contient 12, 85 de fer = 16,58 d'oxide ferreux, 37,11 de potassium = 44,66 de potasse, et 37,22 de cyanogène = 38,64 d'acide hydrocyanique. A la température où le verre entre en fusion, il commence à se décomposer avec dégagement de gaz nitrogène; mais la décomposition s'opère difficilement et avec lenteur. A une température beaucoup plus élevée, elle marche plus facilement, mais quand même on essaie de brûler le sel en le calcinant dans un creuset,

au contact de l'air, il est difficile de le transformer en potasse et en oxide ferrique; car, dès que le cyanure ferreux est décomposé, le cyanure potassique résiste beaucoup à l'action de la chaleur. Si l'on mêle une dissolution de ce cyanure double avec du chlorure mercurique, et qu'on fasse digérer le mélange, le potassium et le fer s'unissent au chlore, tandis que le cyanogène se combine avec le mercure. Si l'on fait digérer du cyanure ferroso-potassique avec de l'oxide mercurique, les métaux s'oxident aux dépens de ce dernier, la dissolution contient du cyanure mercurique et de la potasse caustique, et il se précipite de l'oxide ferrique.

Dans ces derniers temps, le cyanure ferroso-potassique a été employé fréquemment dans les teintures, de sorte qu'on le trouve dans le commerce. A cet effet, on le prépare en se procurant d'abord du cyanure potassique par la calcination du carbonate potassique avec des matières animales, comme je l'ai dit plus haut, et ajoutant à ce sel une dissolution de sulfate ferreux, jusqu'à ce que la liqueur cesse de dissoudre le cyanure ferreux qui se forme. Si le sel contient en même temps de l'oxide ferrique, il se précipite du bleu de Prusse.

En versant une dissolution de ce cyanure double, dans une dissolution d'un sel ferreux, on obtient un précipité blanc, qu'on a généralement regardé comme du cyanure ferreux, mais dans lequel Proust a démontré la présence du potassium, lequel ne peut être enlevé par un acide. Le précipité est donc un cyanure double, contenant relativement au fer, beaucoup moins de potassium que le précédent; mais la composition quantitative n'a pas encore été déterminée. Si on laisse ce précipité en contact avec l'air, il absorbe de l'oxigène, et devient bleu quand la liqueur contenait un excès de cyanure double, ou bleu-vert, quand le sel de fer s'y trouvait en excès; il se convertit ainsi en bleu de Prusse, et le potassium qu'il contient, se dissout dans la liqueur, en combinaison avec une moins grande quantité de fer, c'est-à-dire à l'état de cyanure double ordinaire.

Cyanure ferroso-sodique. On prépare ce sel comme le précédent, et ce que j'ai dit en général du sel potassique s'applique aussi au sel sodique. Ce dernier cristallise en prismes étroits à quatre pans et à sommets diëdres; il est jaune, s'effleurit à l'air sec, et tombe en poussière. Ce sel est soluble dans 4 $\frac{1}{2}$ parties d'eau froide, et dans beaucoup moins d'eau bouillante; la dissolution cristallise pendant le refroidissement. Il contient 39 pour cent d'eau de cristallisation, ou quatre fois autant qu'il en faudrait pour transformer le cyanure en hydrocyanate.

Cyanure ferroso-ammonique. On obtient ce sel en faisant digérer du bleu de Prusse pur avec un excès d'ammoniaque caustique, expérience pendant laquelle le cyanure n'est cependant pas totalement décomposé, et laisse au contraire une masse brune-grisâtre, qui reproduit du bleu de Prusse quand on la traite par un acide. En livrant la dissolution à l'évaporation spontanée, elle dépose peu à peu des cristaux brillans d'un jaune paille et d'une forme octaëdrique régulière. Quelquefois la couleur de ces cristaux est verte, et d'autres fois il est impossible de faire cristalliser la dissolution; ce qui dépend, comme on le verra plus loin, de l'impureté du bleu de Prusse qu'on a employé. Je ne connais pas de moyen pour purifier dans ce cas le sel, de manière à ce qu'il cristallise. La méthode la plus sûre, pour obtenir le sel pur, est de précipiter un sel plombique par une dissolution de cyanure ferroso-potassique pur, de bien laver le précipité, et de le décomposer par le carbonate ammonique. Pour éviter l'évaporation, le sel peut être précipité par l'alcool, dans lequel il est insoluble, ou peu soluble, de même que les autres cyanures doubles. Quand on évapore à l'air la dissolution de ce sel, le cyanure ammonique se volatilise peu à peu, et le cyanure ferreux se transforme, aux dépens de l'air, en bleu de Prusse, qui se précipite et dont la couleur est bleue quand le sel était pur, ou verte quand il était impur. Si l'on conserve ce sel pendant long-temps sous forme sèche, ou qu'on le

chauffe jusqu'à 40°, il éprouve le même changement et devient bleu; mais dans le vide sa dissolution peut être évaporée sans subir d'altération, car dans ce cas le cyanure ferreux ne peut pas s'oxider. Ce sel contient une quantité d'eau suffisante pour transformer le cyanure ferreux en hydrocyanate d'oxide ferreux, et lorsqu'on le chauffe dans un appareil distillatoire, il donne du cyanure ammonique et de l'eau; le cyanure ferreux reste, et se décompose à une température plus élevée, ainsi que je l'ai dit à l'occasion du carbure de fer.

Cyanure ferroso-barytique. On peut obtenir ce sel en faisant digérer l'hydrate barytique avec du bleu de Prusse; mais cette méthode n'est pas avantageuse, en raison du peu de solubilité que possède le double cyanure. Le meilleur mode de préparation est de mêler une dissolution également bouillante d'une partie de chlorure barytique avec une dissolution bouillante de deux parties de cyanure ferroso-potassique cristallisé, et de laisser refroidir le mélange; le cyanure ferroso-barytique cristallise alors en petits prismes rhomboïdaux, de couleur jaune. L'eau-mère donne, par l'évaporation, de nouvelles portions de ce sel, qui exige, pour sa dissolution, 100 parties d'eau bouillante et 1920 parties d'eau froide. Exposé à une température de 40°, le cyanure ferroso-barytique s'effleurit et devient blanc, sans tomber en poussière; il perd dans ce cas, 16,56 pour cent d'eau, et cette perte n'augmente pas quand même on chauffe le sel assez fortement. Il retient ainsi 1 $\frac{1}{2}$ pour cent d'eau, qui n'est mise à nu que quand on décompose le sel; celui-ci contient, d'après cela, 18 pour cent d'eau. La portion d'eau que retient le sel effleuri, serait suffisante pour transformer la moitié du fer en hydrocyanate ferreux, et la quantité totale d'eau est double de celle nécessaire pour transformer le cyanure en hydrocyanate double. Ce sel est également soluble dans l'acide sulfurique concentré.

Cyanure ferroso-strontique. Il se prépare en traitant le bleu de Prusse par l'hydrate strontique. La combinaison se dissout dans quatre parties d'eau froide, et se

dépose, par l'évaporation spontanée, sous forme de cristaux jaunes. Du reste, ses propriétés n'ont pas été examinées.

Cyanure ferroso-calcique. On l'obtient, en faisant bouillir le bleu de Prusse avec de l'hydrate calcique et de l'eau. La chaux ne décompose pas complètement le bleu de Prusse, elle laisse celui-ci à l'état d'oxide jaune-clair, qui donne beaucoup de bleu de Prusse quand on le traite par les acides, quoiqu'un excès d'hydrate calcique ne lui enlève plus de cyanogène. Ce cyanure double se dissout très-aisément dans l'eau. Évaporée jusqu'à la consistance de sirop peu épais, et livrée à elle-même dans un endroit chaud, la dissolution donne de gros cristaux d'un jaune pâle, qui affectent la forme de prismes quadrilatères obliques. A la température de 40°, ces cristaux s'effleurissent, en conservant leur forme, et perdent 39,61 pour cent d'eau; mais, de même que les cristaux du sel barytique, ils retiennent une quantité d'eau qui serait suffisante, pour transformer la moitié du fer en hydrocyanate ferreux; la totalité d'eau s'élève à 41,33 pour cent, quantité quadruple de celle nécessaire pour convertir tout le cyanure en hydrocyanate. Il est difficile de concevoir la cause pour laquelle quelques cyanures doubles retiennent si fortement cette petite portion d'eau.

Cyanure ferroso-magnésique. Pour obtenir ce sel, on fait bouillir du bleu de Prusse avec de la magnésie et de l'eau. La dissolution est jaune, et, d'après Hagen, elle donne, quand on l'évapore, de petits cristaux déliquescens ayant la forme de tables.

Les cyanures doubles provenant de la combinaison du cyanure ferreux avec les *cyanures des radicaux des terres*, sont peu connus. Le *glucium* forme une combinaison soluble, qu'on obtient par la digestion du sulfate glucique neutre avec un excès de cyanure ferroso-plombique. La dissolution se dessèche en un vernis transparent, qui bleuit par un commencement de décomposition. Si l'on répète cette expérience avec du sulfate *alumi-nique*, on obtient une combinaison insoluble, et la liqueur ne contient, pour ainsi dire, que de l'eau. Cependant le cyanure ferroso-potassique ne trouble pas les

dissolutions d'alumine. Le cyanure ferreux acide (cyanure ferroso-hydrique) dissout l'alumine; mais pendant l'évaporation la plus grande partie de la dissolution se décompose. L'acétate yttrique n'est pas précipité par le cyanure ferroso-potassique, mais ce dernier forme, dans la dissolution du chlorure yttrique, un précipité blanc, qui est du *cyanure ferroso-yttrique*. Les sels zirconiques ne sont point troublés par le cyanure ferroso-potassique, mais celui-ci précipite les sels thoriques.

Le cyanure ferreux forme avec les métaux des cyanures doubles dont on ne connaît que la couleur et le degré de solubilité. Il ne forme des cyanures doubles qu'avec les métaux dont les oxides sont des bases salifiables, rarement avec ceux qui forment des acides sans donner naissance à une base; quand, au contraire, le métal acidifiable forme un oxide salifiable, la composition du cyanure correspond à celle de cet oxide. Pareillement il ne produit point de cyanures doubles avec les métaux qui se trouvent sur la limite entre ces deux classes de métaux, tels que l'or, le platine, le rhodium et l'iridium. Pour obtenir ces cyanures, on mêle la dissolution neutre du sel métallique avec une dissolution de cyanure ferroso-potassique; le potassium s'oxide et réduit le métal auquel il enlève l'acide, en lui cédant le cyanogène. Le cyanure double qui se forme est insoluble dans l'eau; quelques uns de ces cyanures ne se dissolvent même pas dans un excès d'acide, tandis que d'autres sont dissous par les acides étendus. Les alcalis les décomposent; ils dissolvent le cyanogène et le fer, et laissent le métal à l'état oxidé. Ces cyanures étant caractérisés principalement par leur couleur, je vais indiquer celle-ci dans le tableau suivant.

MÉTAUX.	COULEUR DU CYANURE DOUBLE.
Argent.....	blanc, prenant, pendant la dessiccation, une légère teinte bleue.
Mercure.....	blanc, se décompose, en peu d'instans, en cyanure de fer qui bleuit, et en cyanure mercurique qui se dissout.

MÉTAUX.	COULEUR DU CYANURE DOUBLE.
Cuivre.....	rouge-brun. Voyez les sels de cuivre.
Bismuth.....	blanc.
Étain.....	blanc.
Plomb.....	blanc, tirant sur le jaune.
Zinc.....	blanc.
Nickel.....	blanc, tirant sur le jaune verdâtre.
Cobalt.....	verdâtre, mais il ne tarde pas à devenir d'un rouge gris, même à l'abri du contact de l'air (1).
Manganèse....	blanc, mais après quelque temps, il devient couleur fleurs de pêchers; il se dissout dans les acides.
Cérium.....	blanc, soluble dans les acides.
Urane.....	rouge-brun, correspondant à l'oxide uranique.
Chrôme.....	vert gris, insoluble dans l'acide sulfurique concentré.
Molybdène....	précipité brun foncé, insoluble dans les acides.
Tantale.....	précipité d'un orange foncé, qui est brun-foncé après la dessiccation. Il ne se forme que lorsqu'on verse du cyanure ferroso-potassique sur du chlorure tantalique sec; mais il n'est pas produit quand le chlorure tantalique a été préalablement humecté, ou quand on verse du cyanure ferroso-potassique dans une dissolution de fluorure tantalique.

Il me reste à décrire deux combinaisons très-remarquables du cyanure ferreux, savoir : l'acide qu'on avait nommé *acide prussique ferruré*, et *le bleu de Prusse*.

---

(1) Ce changement de couleur paraît provenir d'une absorption d'eau, et être analogue au changement ordinaire du vert au rouge que les sels cobaltiques éprouvent quand on y ajoute de l'eau. Chauffé, ce cyanure double donne de l'eau, et reprend sa couleur verdâtre, avant de se décomposer.

Le cyanure double ferroso-hydrique ou le *cyanure ferreux acide* (acide hydrocyanique ferruré) a été découvert par Porret qui l'avait appelé *ferruretted chyazic acid* (1). Il se procurait cet acide, soit en précipitant le cyanure ferroso-barytique par l'acide sulfurique, soit en décomposant le cyanure double de potassium par une dissolution d'acide tartrique dans l'alcool; dans ce dernier cas, il se formait du bitartrate potassique, et le cyanure ferreux acide, dissous dans l'alcool, cristallisait par l'évaporation en cubes jaunâtres. Mais le meilleur procédé pour obtenir cet acide, consiste à délayer dans l'eau du cyanure double plombique ou cuivrique encore humide, et de faire arriver dans le mélange un courant de gaz sulfide hydrique. Le soufre se combine avec le métal, et l'hydrogène forme avec le cyanogène de l'acide hydrocyanique qui s'unit au cyanure ferreux et se dissout dans l'eau. On précipite, par le cyanure plombique, la plus grande partie du sulfide hydrique excédant; après quoi on filtre promptement la liqueur, et on l'évapore jusqu'à siccité, dans le vide, sur de l'acide sulfurique. On obtient ainsi une masse blanche, sans traces de cristallisation, qui se dissout sans altération dans de l'eau tiède et purgée d'air; mais quand l'eau contient de l'air, il se forme un peu de bleu de Prusse. La dissolution est sans couleur et sans odeur quand elle n'est pas dans un état de décomposition; sa saveur est franche, d'une acidité agréable, avec un faible arrière-goût astringent; enfin elle ne possède aucune des propriétés de l'acide hydrocyanique. Elle rougit le papier de tournesol, dissout avec effervescence les carbonates alcalins, forme avec eux des cyanures doubles, et se comporte, sous tous les rapports, comme un acide assez fort, semblable aux oxacides. On prétend que le cyanure ferreux acide n'est pas vénéneux. Sa dissolution étant livrée à l'évaporation spontanée, dans un endroit chaud,

(1) Ce nom est composé de C, Hy, Az, lettres initiales des noms propres qui désignent les parties constituantes de cet acide.

l'acide se dépose en petits cristaux incolores et transparens, qui sont groupés de manière à former des rayons concentriques, lesquels semblent être composés de prismes quadrilatères. A l'état cristallisé, cet acide paraît contenir de l'eau combinée, et différer en cela de la masse blanche qui reste après l'évaporation dans le vide et qui se dissout plus lentement dans l'eau. Chauffée dans un appareil distillatoire, cette masse donne d'abord de l'acide hydrocyanique anhydre, puis un mélange de cyanure ammonique et de carbonate d'ammoniaque, qui est la cause que les dernières gouttes d'acide se figent; dans la cornue reste du quadricarbure de fer. Une dissolution de cet acide étant exposée à l'air pendant long-temps, une partie de l'hydrogène s'oxide et transforme le cyanure ferreux en bleu de Prusse, tandis que l'acide hydrocyanique se volatilise. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution, il se dégage peu à peu de l'acide hydrocyanique, il se forme un précipité blanc de cyanure ferreux, qui bleuit avec plus ou moins de rapidité, suivant que l'air y a plus ou moins d'accès, et la liqueur prend, après avoir bouilli pendant quelque temps, une saveur moins acide et plus astringente que quand elle contient plus de cyanure ferreux en dissolution. Même sous forme sèche et cristallisée le cyanure ferreux acide ne peut être conservé long-temps à l'air; il bleuit, exhale de l'acide hydrocyanique, et finit par ne laisser que du bleu de Prusse.

C'est assurément une chose digne d'attention, que ce corps possède à un beaucoup plus haut degré les propriétés d'un acide que l'acide hydrocyanique; car il était naturel de s'attendre à ce que les propriétés électronégatives de ce dernier fussent diminuées par la combinaison avec un corps électropositif tel que le fer. Cette considération a fait naître plusieurs hypothèses sur la nature de ce corps. Porret, et après lui Thomson et Robiquet, l'ont regardé comme un acide particulier, dans la composition duquel entrait du fer métallique. Gay-Lussac l'a considéré comme un hydracide, ayant pour radical un corps composé de cyanogène et de fer, qu'il appelait *cya-*

noferre. Je reviendrai plus tard sur cette manière de voir. On peut aussi regarder cette combinaison comme un surhydrocyanate d'oxide ferreux, contenant trois fois autant d'acide hydrocyanique que le sel neutre, et dans lequel les propriétés acides sont plus prononcées que dans l'acide hydrocyanique, à cause de la tendance qu'a le fer à former avec d'autres bases des sels doubles, en sorte que les affinités de l'acide hydrocyanique sont augmentées par celles du fer, à peu près comme le surtartrate et le suroxalate potassiques ont plus d'affinité pour différens oxides métalliques, que n'en ont les acides oxalique et tartrique purs. Enfin, et cette hypothèse s'accorde mieux que toute autre avec la manière de voir qui a été adoptée précédemment, on peut considérer ce corps acide comme un cyanure double de fer et d'hydrogène, dans lequel l'hydrogène est combiné avec deux fois autant de cyanogène que le fer, et exigerait, pour se transformer en eau, deux fois autant d'oxigène que le fer pour donner naissance à de l'oxide ferreux. Le cyanure ferreux acide à l'état sec et non cristallisé, est formé de 46, 57 parties d'acide hydrocyanique, 45,77 parties de cyanure ferreux et 7,66 d'eau, et il contient 23,27 pour cent de fer. Comme les autres cyanures doubles du fer, il est dissous par l'acide sulfurique, et quand celui-ci attire l'humidité de l'air, la combinaison du cyanure double avec l'acide sulfurique se précipite sous forme d'une poudre blanche non cristalline. Cette poudre se dissout aisément dans l'eau et sans résidu; la dissolution contient de l'acide sulfurique et du cyanure ferroso-hydrique, qui dépose aussitôt du bleu de Prusse.

Cyanure ferroso-ferrique (bleu de Prusse). Ce composé a été découvert par hasard en 1710 par un fabricant de Berlin, nommé Diesbach. Ayant voulu précipiter par le carbonate potassique une dissolution mixte de cochenille, d'alun et de sulfate de fer, il obtint un précipité bleu. Le carbonate potassique employé avait été fourni par Dippel, qui s'en était servi pour faire des essais sur la préparation de l'huile qui, d'après lui, a reçu le nom

d'*huile animale de Dippel.* Cependant la manière de fabriquer le bleu de Prusse ne fut publiée qu'en 1724 par Woodward à Londres. Aujourd'hui on le prépare en grand pour l'employer comme couleur. A cet effet, on mêle du sang desséché, des cheveux, de la corne et d'autres matières animales avec de la potasse, on calcine le mélange dans un creuset de fer, jusqu'à ce que le feu flamboyant ait disparu; alors on retire la masse du feu, on la couvre bien et on la laisse refroidir. On verse ensuite dessus de l'eau qui dissout de la potasse non altérée et une portion assez considérable de cyanure de potassium. Cette dissolution est versée dans une dissolution de sulfate de fer, à laquelle on a ajouté de l'alun; on obtient ainsi un précipité bleu, dont l'intensité dépend du plus ou moins grand excès d'alcali dans la lessive, de la proportion d'alun et du degré d'oxidation du fer. On ajoute de l'alun pour saturer l'alcali libre qui précipite alors de l'alumine; mais ce précipité est loin de nuire à la beauté de la couleur, comme le ferait l'excès d'oxide ferrique qui serait précipité, et qui rendrait la couleur verte. A la vérité, cette addition d'alun peut être regardée comme une falsification, et c'est à la présence de l'alumine qu'il faut attribuer les différences qu'on remarque dans la nuance du bleu de Prusse du commerce. Les fabricans qui tiennent à produire un bleu de Prusse de la meilleure qualité, n'emploient point d'alun; ils dissolvent dans l'acide sulfurique l'excès d'oxide ferrique qui s'est précipité en même temps que le bleu de Prusse, et obtiennent par ce moyen un produit plus pur, quoique moins abondant. Pour avoir du bleu de Prusse encore plus pur, il faut se servir du cyanure ferroso-potassique pur et verser la dissolution de ce sel, goutte à goutte, dans la dissolution d'un sel ferrique. Le bleu de Prusse ainsi obtenu est d'une très-belle couleur bleue foncée; pendant le lavage il s'agglomère fortement, et pour cette raison il est très-difficile de l'obtenir dans un état de pureté parfaite; car il retient ordinairement une très-petite quantité de potasse, qu'on

découvre quand on brûle le bleu de Prusse. Pour obtenir le plus beau bleu de Prusse, il faut, d'après Raymond, employer du nitrate ferrique; il assure que la nuance est alors si riche, que les frais qu'entraîne cette manière d'opérer, se trouvent bien compensés par la beauté du produit.

Le bleu de Prusse ne se dissout que dans l'acide sulfurique concentré, avec lequel il forme une combinaison blanche ayant l'apparence de colle d'amidon; en versant de l'eau dans la dissolution, le bleu de Prusse se précipite dans l'état primitif. On peut l'exposer à une très-forte chaleur, sans l'altérer. Il attire fortement l'humidité hygrométrique. L'acide nitrique le décompose et l'oxide. L'acide hydrochlorique étendu est sans action sur lui; l'acide concentré lui enlève du fer qui se dissout à l'état de chlorure ferrique, tandis qu'il reste du cyanure ferroso-hydrique en non-solution. Le sulfide hydrique, la limaille de fer ou d'étain, mêlés, chacun à part, dans un flacon bouché, avec de l'eau et du bleu de Prusse, enlèvent à ce dernier une partie du cyanogène et le transforment en cyanure ferreux. Les bases salifiables le décomposent, elles s'emparent du cyanogène et du cyanure ferreux et laissent de l'oxide ferrique. Il est décomposé par l'oxide mercurique; la liqueur dissout du cyanure mercurique et laisse une combinaison brune, particulière qui n'a pas été examinée, et qui paraît être un sel basique. Les acides enlèvent à cette combinaison de l'oxide ferrique, et régénèrent du bleu de Prusse Si on chauffe le bleu de Prusse dans un appareil distillatoire, il donne d'abord un peu d'eau, puis un peu de cyanure ammonique; ensuite il se dégage du carbonate ammonique accompagné d'eau, jusqu'à ce que l'opération soit terminée. On trouve dans la cornue une masse noire, charbonneuse, qui produit le phénomène de lumière décrit à l'occasion du carbure de fer, et laisse pour résidu du tricarbure de fer.

Pendant long-temps on ne savait comment on devait envisager la composition du bleu de Prusse. Proust fit voir le premier qu'une combinaison d'hydrocyanate

ferreux et d'hydrocyanate ferrique était nécessaire à sa formation, et quand on admet l'existence des hydrocyanates, le bleu de Prusse est effectivement un sel double, ayant ces deux oxides pour base. Mais il paraît qu'il existe au moins deux combinaisons bleues, dont l'une d'elles est neutre, tandis que l'autre contient un excès de base. On obtient du *bleu de Prusse neutre* quand on verse une dissolution neutre d'un sel ferrique, par exemple, de chlorure ou de nitrate, dans une dissolution de cyanure ferroso-potassique; la liqueur conserve sa neutralité tant qu'elle ne contient pas un excès de sel ferrique. Ainsi, en regardant le bleu de Prusse comme un hydrocyanate double, le potassium est remplacé dans le précipité par une quantité d'oxide ferrique dont l'oxigène est double de celui de l'oxide ferreux. Si, au contraire, on le considère comme du cyanure de fer, le métal provenant de la réduction de l'oxide ferrique contient sur la même quantité de fer une fois et demie autant de cyanogène que le cyanure ferreux: avec d'autres mots, c'est du cyanure ferrique. Ces proportions s'accordent avec les produits qui résultent de la décomposition du bleu de Prusse par un alcali. Celui-ci dissout le cyanure ferreux, décompose le cyanure ferrique et laisse de l'oxide ferrique. Le fer dissous étant précipité par l'oxide mercurique, on trouve que ce précipité est au résidu de fer non dissous comme 3 : 4. En traitant le bleu de Prusse neutre par le sulfide hydrique et l'eau, il devient blanc comme le cyanure simple, et la liqueur contient en dissolution une portion de cyanure ferreux acide. Pour obtenir du *bleu de Prusse basique*, on verse, goutte à goutte, une dissolution d'un sel ferreux dans une dissolution de cyanure ferroso-potassique, avec la précaution de ne pas décomposer tout le sel potassique; il se forme un précipité blanc qu'on laisse exposé à l'air dans un vase plat, jusqu'à ce qu'il soit devenu bleu. Si la liqueur contient un excès de sel ferreux, l'hydrate ferrique qui s'y mêle, la rend verte. La neutralité de la liqueur n'étant pas altérée, pendant que le précipité bleuit, il est évident que cette coloration pro-

vient de la formation, par oxidation, d'un soussel double, semblable à celui que produit le phosphate ferreux. La composition du bleu de Prusse basique est telle, que dans le cyanure ferrique un tiers du cyanogène est remplacé par de l'oxigène; c'est-à-dire qu'il est composé de cyanure ferreux, de cyanure ferrique et d'oxide ferrique. Quand on le lave, il commence à se dissoudre, dès que les sels étrangers sont enlevés et que l'eau de lavage devient pure; il forme ainsi une dissolution d'une belle couleur bleue foncée, dont on se sert en peinture. Dans ce cas, il ne reste point d'oxide ferrique en non-solution. La dissolution peut être évaporée, et le résidu se redissout en majeure partie dans l'eau. La dissolution est précipitée par des sels, mais le précipité se redissout dans l'eau pure. L'alcool ne précipite pas ces dissolutions, et j'en ai conservé pendant plus d'un an, sans que tout le bleu de Prusse s'en soit déposé. Si l'on fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans une semblable dissolution bleue, la liqueur devient noire, parce que l'oxide ferrique est transformé en sulfure, et on ne trouve point de cyanure ferreux acide dans la dissolution.

Le bleu de Prusse est employé pour peindre soit à la gouache, soit à l'huile; il se distingue par l'intensité et la stabilité de sa couleur. On a commencé à s'en servir pour teindre en bleu la soie, qu'on trempe à cet effet dans une dissolution de sulfate ferrique mêlé avec du bitartrate potassique, puis dans uue dissolution de cyanure ferroso-potassique. Plus tard Raymond fils a fait connaître un procédé pour teindre les laines au moyen du bleu de Prusse. En Suède et dans d'autres pays, on l'avait employé pendant quelque temps pour donner au papier la nuance bleue qu'on produit ordinairement à l'aide du smalt. Mais le papier ainsi préparé prend une teinte verdâtre et un aspect désagréable. On prépare une combinaison d'amidon et de bleu de Prusse, d'un bleu moyen très-beau; elle est très-estimée, mais on fait un secret de la manière de la préparer. Quand on la fait bouillir dans l'eau, l'amidon se dissout, et la masse devient verte et semblable à de

la colle d'amidon. L'amidon peut être enlevé par la digestion avec de l'acide sulfurique étendu, sans que la couleur bleue soit détruite. Pendant quelque temps on s'est servi du cyanure ferroso-potassique dans l'analyse des minéraux pour précipiter le fer à l'état de bleu de Prusse; on admettait que $\frac{4}{7}$ de l'oxide ferrique qui restait après la calcination du précipité, avaient été précipités de la dissolution. Mais cette méthode a été abandonnée, soit parce que le cyanure ferroso-potassique se décompose avec tant de facilité, soit parce qu'il cède au précipitéune partie de son fer en sus de la proportion dont on tenait compte.

Si le mélange d'alcali et de matières animales qui sert à la fabrication du bleu de Prusse, n'a pas été suffisamment calciné, on obtient un bleu de Prusse qui, employé à la préparation du cyanure ferroso-potassique, donne une dissolution verdâtre, qui ne fournit point de cristaux. Le bleu de Prusse du commerce contient en outre de l'alumine, et on recommande d'enlever cette terre au moyen de l'acide hydrochlorique; mais cela n'est pas nécessaire quand on emploie le carbonate potassique pour la préparation du cyanure. Cette dissolution verdâtre forme pendant la dessiccation des paillettes vertes, qui deviennent d'un gris foncé quand on les laisse vingt-quatre heures à l'air; ils se dissolvent en vert dans l'eau, en déposant une poudre verte. J'ai analysé cette combinaison, mais elle m'a donné la même quantité d'oxide ferrique et de potasse que le sel ordinaire. La meilleure manière de la faire cristalliser est de la sécher parfaitement et de la chauffer ensuite jusqu'à ce qu'elle entre en fusion; mais on perd ainsi une partie du sel qui est décomposée par l'eau des corps étrangers. En dissolvant la masse fondue, on obtient beaucoup de carbure de fer, et il se dissout dans la liqueur une certaine quantité de cyanure potassique non ferruré. L'hydrate ferrique qui reste quand on a traité par la potasse cette espèce de bleu de Prusse, devient plus foncé au contact de l'air et à la fin brun.

L'hydrate barytique a plus de tendance que toute autre base à produire cette combinaison verte. Après la cristallisation du sel pur, elle reste dans la liqueur; elle se dis-

sont aussi dans l'alcool. La dissolution lentement évaporée à l'air dépose de petits cristaux incolores de nitrate barytique, et perd la couleur verte; mais elle reparaît quand on verse de l'alcool sur le sel desséché, et qu'on expose le mélange pendant quelque temps aux rayons du soleil. Cette combinaison verte donne, comme le sel potassique vert, du bleu de Prusse avec les sels ferriques. La chaux ne produit pas cette modification verte, et il est probable que celle-ci reste dans le sous-sel jaune que la chaux laisse et qu'elle ne peut décomposer. L'ammoniaque, au contraire, donne une quantité considérable de sel ainsi modifié; quelquefois on n'en obtient pas d'autre. Le sel affecte alors une autre forme cristalline; quand la liqueur a atteint la consistance sirupeuse, la masse se prend en un amas d'aiguilles cristallines, vertes. Si l'on verse de l'alcool dans la dissolution de ce sel, il se précipite en vert, et il se rassemble au-dessous de l'alcool un sirop vert et épais. En faisant cristalliser ce sel à plusieurs reprises, il se décompose peu à peu avec dépôt d'une poudre verte; mais la partie non-décomposée est de même nature. Un excès d'ammoniaque le rend brun; mais il reprend la couleur verte quand l'excès d'ammoniaque s'est volatilisé. L'acide acétique n'altère pas sa couleur. Le cyanure ferroso-ammonique pur est lui-même transformé dans cette modification verte par des évaporations réitérées, et on obtient quelquefois des cristaux troubles de forme octaëdrique et d'un vert foncé. La substance verte qui se précipite pendant ces opérations, est du bleu de Prusse dans un état modifié, correspondant à celui des cristaux, et différant de la modification que produit le chloride cyaneux avec les sels de fer. Les acides qu'on met en contact avec cette substance, la ramènent au bleu. Elle est décomposée très-lentement par la potasse, qui la transforme en une masse couleur de rouille tirant sur le vert. Quand on la calcine, elle répand une forte odeur d'huile empyreumatique, et donne, comme le bleu de Prusse pur, beaucoup de carbonate ammonique.

Cyanure ferrique. Jusqu'à présent ce composé n'a

été obtenu que sous forme dissoute, ou à l'état de sel double. On l'obtient en versant dans une dissolution de cyanure ferrico-potassique, une dissolution de fluorure silicico-ferrique, jusqu'à ce que tout le potassium soit précipité à l'état de fluorure silicico-potassique. Le cyanure ferrique se présente sous forme d'un liquide brun-jaunâtre foncé, dont la saveur est purement astringente, et qui se concentre peu à peu quand on l'abandonne à l'évaporation spontanée, mais devient bleu par la dessiccation, et se transforme presque en entier en cyanure ferroso-ferrique.

Sels doubles de cyanure ferrique. Cette deuxième classe de ferro-cyanures a été découverte tout récemment par Léopold Gmelin. Nous désignerons ces sels par des noms analogues à ceux que nous avons donnés aux sels de la classe précédente; ainsi nous dirons, cyanure ferrico-potassique, cyanure ferrico-hydrique. On ne connaît qu'un petit nombre de ces combinaisons.

Cyanure ferrico-potassique. Pour le préparer on procède comme il suit. On dissout du cyanure ferroso-potassique dans l'eau, et on fait passer un courant de chlore à travers la dissolution, jusqu'à ce que celle-ci ne précipite plus les sels ferriques. Il ne faut pas beaucoup de chlore pour arriver à ce point, et à la lueur d'une chandelle, il est très-facile de voir quand l'opération est terminée, parce que la liqueur, qui paraît d'abord verdâtre, devient alors rouge. Cependant ce changement de couleur ne s'opère que quand la liqueur est étendue jusqu'à un certain point, et dès que la dissolution est plus concentrée, elle cesse d'être transparente. Il faut alors se tenir à l'essai avec les sels ferriques (qui doivent être exempts de sels ferreux), et dès qu'il ne se forme plus de précipité bleu, on arrête l'opération. Pendant que le courant de chlore arrive dans la liqueur, il faut continuellement remuer celle-ci, parce que le sel ferrique formé serait détruit dans les parties de la liqueur qui contiendraient un excès de chlore. La liqueur filtrée est évaporée dans un vase à parois verticales, jusqu'à ce qu'on voie paraître des cristaux pendant l'é-

vaporation. Le sel cristallise d'abord en aiguilles, douées d'un éclat presque métallique et d'une couleur jaune, tirant sur le rouge. En dissolvant ces cristaux et les faisant cristalliser une seconde fois, on obtient le sel sous forme de beaux cristaux rouge-rubis et transparens, qui sont quelquefois assez volumineux et dont la forme est compliquée.

Kramer a proposé de préparer ce sel en faisant digérer le bleu de Prusse avec du chlorite potassique. Cette méthode peut en effet être employée, mais elle n'est pas préférable à celle de Gmelin.

Les cristaux de ce sel ne renferment point d'eau, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent contenir ni de l'oxide ferrique ni de l'acide hydrocyanique; le potassium et le fer y sont dans un rapport tel, qu'ils se trouvent combinés avec la même quantité de cyanogène, et qu'ils absorbent la même quantité d'oxigène pour se transformer, le premier en potasse, et le second en oxide ferrique. Ce sel est composé de 35, 68 parties de potassium, 16, 48 de fer et 47, 84 de cyanogène. Si on chauffe ce sel à la flamme d'une bougie, il brûle avec vivacité et lance en pétillant des étincelles de fer. Chauffé dans un appareil distillatoire, il se transforme en cyanure ferroso-potassique, donne du gaz cyanogène et du gaz nitrogène, et quand on dissout la masse fondue, il reste un peu de carbure de fer. Une partie de ce sel se dissout dans 38 parties d'eau froide. La dissolution est jaune; l'alcool en précipite le sel sous forme d'une masse brune rougeâtre qui se compose de très-petits cristaux. Néanmoins ce sel n'est pas entièrement insoluble dans l'alcool. La dissolution aqueuse de ce sel est le meilleur réactif qu'on puisse employer pour reconnaître la présence de l'oxide ferreux, car une liqueur qui contient la plus petite dose d'un sel ferreux, devient verte quand on y ajoute du cyanure ferrico-potassique, et lorsque la quantité de sel ferreux est un peu plus forte, il se précipite du bleu de Prusse. Les dissolutions d'oxide ferrique, au contraire, ne sont ni précipitées ni altérées par ce sel.

L. Gmelin a trouvé que le *sodium*, l'*ammonium*, le *barium* et le *calcium* donnent naissance à des sels analogues, rouges et solubles dans l'eau. Si l'on verse une dissolution de cyanure ferrico-potassique dans la dissolution d'un sel à oxide métallique, on obtient, d'après Gmelin, des précipités volumineux, colorés comme il suit :

Titane.....	jaune-brunâtre.
Urane.....	brun-rougeâtre.
Manganèse...	gris-brunâtre.
Cobalt.....	brun-rougeâtre foncé.
Nickel.....	brun-jaunâtre.
Cuivre.....	brun-jaunâtre sale.
Argent.....	jaune-orangé.
Mercure.....	jaune : la couleur du précipité est la même, quand on emploie des sels mercureux ou des sels mercuriques.
Étain.....	blanc.
Zinc.....	jaune-orangé.
Bismuth.....	brun-jaunâtre.

Le plomb ne donne pas de précipité, mais après quelque temps la liqueur dépose des cristaux d'un brun rougeâtre.

Cyanure ferrique acide (cyanure ferrico-hydrique). On le prépare en décomposant, par l'acide sulfurique, le cyanure ferrico-plombique qui vient d'être cité. On obtient un liquide rouge, qui cristallise, pendant l'évaporation spontanée, en aiguilles jaunes-brunâtres. Ces cristaux rougissent le papier de tournesol ; leur saveur est acide avec un arrière-goût astringent ; à une douce chaleur, ils sont décomposés en acide hydrocyanique et en bleu de Prusse. Ils sont composés d'acide hydrocyanique et de cyanure ferrique dans un rapport tel, que le fer et l'hydrogène y sont combinés avec la même quantité de cyanogène. Le fer et le cyanogène s'y trouvent dans le même rapport que dans le cyanure ferreux acide; mais ce dernier contient un tiers plus d'hydrogène que

le cyanure ferrique acide. Celui-ci est composé de 1,39 parties d'hydrogène, 25,28 de fer et 73,33 de cyanogène, ou de 38 parties d'acide hydrocyanique et de 62 de cyanure ferrique. On ignore s'il contient de l'eau combinée.

Cet acide précipite les dissolutions métalliques, en produisant les mêmes phénomènes que le sel potassique, et en donnant des précipités de la même couleur. La couleur rouge de ces combinaisons et la couleur jaune de leurs dissolutions paraissent annoncer qu'elles renferment de l'oxide ferrique; mais elles ont la même couleur à l'état anhydre, quoique dans cet état elles ne puissent pas contenir de l'oxigène : d'où il résulte que la couleur rouge n'appartient pas exclusivement à l'oxide ferrique, et que d'autres combinaisons du fer la possèdent aussi, par exemple, celles de ce métal avec le cyanogène, l'iode et le chlore, combinaisons dont la composition est proportionnelle à celle de l'oxide ferrique.

J'ai déja dit qu'on avait proposé de regarder le cyanure ferreux acide (l'acide hydrocyanique ferruré incolore) comme un hydracide particulier, ayant pour radical un corps composé de cyanogène et de fer; mais l'existence de l'acide rouge, qui vient d'être décrit, et dans lequel le même radical est combiné seulement avec les $\frac{3}{4}$ de l'hydrogène qui entre dans la composition de l'acide incolore, paraît annoncer qu'il serait plus exact de considérer ces composés comme des cyanures doubles, et d'admettre que le cyanure hydrique est combiné dans l'un avec le cyanure ferreux, dans l'autre avec le cyanure ferrique.

Sulfocyanure ferreux. L'acide hydrosulfocyanique dissout le fer, et forme avec lui une dissolution qui ressemble à celle de tout autre sel ferreux; elle est d'un vert bleuâtre pâle, rougit à l'air, dépose une ocre jaune, et a la même saveur qu'une dissolution de sulfate ferreux. A l'air, ce sel s'oxide de suite, et sa dissolution ne peut être évaporée que dans le vide. On n'a pas encore essayé d'obtenir cette combinaison sous forme solide. Elle se produit aussi quand on mêle le cyanure ferroso-

potassique avec du soufre, qu'on chauffe doucement le mélange, jusqu'à ce que la masse commence à fondre et qu'on la traite par l'eau, qui dissout un mélange de sulfocyanure potassique avec le sulfocyanure ferreux.

Sulfocyanure ferrique. L'acide hydrosulfocyanique et l'oxide ferrique se décomposent mutuellement avec tant de facilité que lorsqu'on filtre l'acide à travers du papier, celui-ci est souvent coloré en rouge par des traces d'oxide ferrique qui s'y trouvent. Cette combinaison est rouge, et d'une nuance si intense, que les traces les plus faibles de ce sel suffisent pour produire une couleur rouge très-sensible. Cet acide est donc un des réactifs les plus sensibles pour reconnaître la présence du fer; car le sulfocyanure ferreux, qui est incolore, se transforme à l'air facilement en sulfocyanure ferrique. Le meilleur moyen, pour préparer ce sel, est de verser de l'acide hydrosulfocyanique sur de l'hydrate ferrique qui vient d'être précipité, et d'évaporer la dissolution, qui donne une masse rouge, déliquescente. Ce sel se dissout aussi dans l'alcool. Un acide plus fort, mis en excès, fait passer la couleur du rouge au jaune; le chlorure aurique produit le même effet. D'après Grotthuss, une dissolution de ce sel devient incolore et limpide comme de l'eau, quand elle est frappée par les rayons solaires, de manière que ceux-ci pénètrent dans la liqueur à travers le verre; elle conserve au contraire sa couleur, ou elle se colore de nouveau, quand les rayons arrivent directement de l'air dans la liqueur. Ainsi une dissolution étendue jusqu'à un certain point et qui a été exposée dans un vase cylindrique aux rayons directs du soleil, se décolore totalement depuis le matin jusqu'à onze heures; quand ensuite les rayons commencent à frapper la surface du liquide exposé au contact de l'air, la dissolution reprend peu à peu sa couleur, et cet effet est à son maximum entre une heure et deux. Grotthuss ne dit pas quel effet produit le soleil vers le soir. Il a trouvé que les rayons verts sont ceux qui décolorent le plus promptement cette dissolution, et il conclut de ces

expériences et de quelques autres, que les rayons colorés détruisent particulièrement les couleurs qui leur servent de complément.

Chlorocyanure de fer. On l'obtient en mêlant un sel de fer avec du chloride cyaneux et précipitant ensuite le sel par un alcali. Il se forme un précipité vert, que l'acide sulfureux transforme en bleu de Prusse, et qui ne tarde pas à se décomposer quand il est abandonné à lui-même.

B. *Oxisels de fer.*

a. Sels à base d'oxide ferreux.

Sulfate ferreux (vitriol de fer, couperose). On l'obtient à l'état de pureté en dissolvant le fer dans l'acide sulfurique étendu, filtrant la dissolution bouillante, et la mettant cristalliser. Le sel ainsi préparé forme des prismes rhomboïdaux, transparens, d'un vert bleuâtre, qui s'effleurissent à l'air sec, et deviennent d'abord blancs à la surface, puis jaunes. Exposés à l'action de la chaleur, ils subissent la fusion aqueuse et se réduisent en une poudre blanche, qui se dissout très-lentement dans l'eau, quoiqu'elle ne consiste qu'en sulfate ferreux. D'après Mitscherlich, ce sel contient 42,08 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est sextuple de celui de l'oxide ferreux. Ce chimiste a trouvé qu'une dissolution de ce sel saturée au point de l'ébullition et abandonnée au repos à la température de 80°, donne des cristaux de sulfate ferreux, qui diffèrent des précédens par leur forme, et par la quantité d'eau qu'ils contiennent. Si l'on prend des cristaux un peu volumineux du sel cristallisé à la manière ordinaire, et qu'on les fasse bouillir dans l'alcool pendant quelque temps (afin de les tenir à la température de 80°), ils conservent les contours de leur forme, mais abandonnent une portion de leur eau. En les cassant ensuite, on trouve qu'ils sont pleins de cavités, d'où jaillissent des cristaux, qui affectent la même forme que ceux qui ont cristallisé d'une solution aqueuse à 80°.

A la chaleur rouge, le sulfate ferreux se décompose; il se transforme d'abord en sulfate ferrique, et laisse, quand tout l'acide est chassé, de l'oxide ferrique rouge, qu'on appelle quelquefois *colcothar*. Le sulfate cristallisé se dissout dans deux fois son poids d'eau froide et dans $\frac{3}{4}$ d'eau bouillante; mais il est insoluble dans l'alcool. Si l'on fait passer du gaz oxide nitrique à travers une dissolution de ce sel, le gaz est absorbé en grande quantité, la liqueur se colore en brun foncé et finit par devenir opaque et noire. Si on la chauffe à l'abri du contact de l'air, la plus grande partie du gaz se dégage sans avoir subi d'altération; si au contraire, on la laisse à l'air, elle absorbe de l'oxigène, et il se forme de l'acide nitrique dans la liqueur. On a proposé d'employer cette dissolution comme moyen eudiométrique; mais elle présente l'inconvénient de dégager du gaz nitrogène quand on l'agite au contact de l'air plus long-temps qu'il ne faut pour absorber tout l'oxigène, et dès-lors le résultat est inexact. Il faut donc bien saisir le moment de la plus grande diminution du volume d'air, et arrêter l'expérience avant que ce volume commence à augmenter. Davy a trouvé qu'une dissolution de sulfate ferreux, dont la pesanteur spécifique est de 1,4, absorbe $\frac{68}{1000}$ de son poids de gaz oxide nitrique; par l'ébullition $\frac{48}{1000}$ du gaz se dégagent sans avoir subi d'altération, tandis que les $\frac{12}{1000}$ restans sont décomposés en même temps qu'une certaine quantité d'eau, d'où résulte de l'ammoniaque et un précipité de soussulfate ferrique.

L'acide sulfurique ne paraît former avec l'oxide ferreux ni des sels basiques ni des sels acides; car le précipité blanc qu'on obtient en versant de l'acide sulfurique concentré dans une dissolution saturée de sulfate ferreux, n'est autre chose que du sel neutre anhydre sous forme cristalline; et les précipités blancs ou verts grisâtres, qui se forment quand on précipite le sel par la potasse caustique, consistent en hydrate ferreux, attendu qu'ils deviennent noirs par l'ébullition. Le sulfate ferreux est peu soluble dans l'acide sulfurique concentré. La liqueur prend une

légère couleur rose et se trouble à l'air, parce que le sel s'oxide et se précipite.

En grand on prépare ce sel à l'aide du sulfure de fer. Comme ce dernier contient une quantité de soufre plus grande que celle nécessaire pour fournir l'acide sulfurique que l'oxide ferreux peut saturer, il faut commencer par chasser cet excès. A cet effet, on a recours au grillage, qui s'exécute en mettant le sulfure de fer en tas, au-dessous desquels on allume du feu. Le but de cette opération est de brûler seulement le soufre en excès; mais comme on ne pourrait arriver à ce résultat qu'en faisant des dépenses beaucoup plus grandes, on pousse la décomposition plus loin, en sorte qu'une grande quantité de fer passe à l'état d'oxide rouge. Le sulfure de fer grillé est placé sur un sol en pente, dont la terre a été bien tassée, et duquel on fait partir des rigoles, qui conduisent l'eau de pluie dans des réservoirs particuliers. Les pyrites grillées restent pendant long-temps exposées à l'action de l'air et de l'eau, souvent pendant plusieurs années; peu à peu il se forme du sulfate ferreux, qui suit l'eau de pluie, et se réunit en une dissolution, que l'on concentre en la versant à plusieurs reprises sur le tas de sulfure de fer, et que l'on évapore ensuite dans des vases de plomb, jusqu'au point de cristallisation. Le résidu de la pyrite qui ne s'est pas transformé en sulfate, consiste principalement en oxide ferrique rouge, et sert comme couleur.

On a vu dans le volume précédent (page 263), qu'en arrêtant la décomposition de la pyrite à l'époque où le sulfure ferreux et le persulfure de fer s'y trouvent mêlés dans une certaine proportion, la masse se transforme très-rapidement en sulfate, et beaucoup plus promptement que quand le grillage est poussé plus loin; jusqu'à présent on a peu tenu compte de ce fait, qui pourra cependant devenir très-important pour la fabrication du vitriol de fer; mais, dans les opérations en grand, il sera sans doute très-difficile de saisir ce point.

A Fahlun on se procure du vitriol de fer en dirigeant sur du fer l'eau des mines, qui contient, outre le sulfate ferreux, beaucoup de sulfate cuivrique; le cuivre est précipité, et du fer se dissout à sa place. L'eau ferrugineuse des mines est concentrée par la graduation (voyez l'article *chlorure sodique* dans le volume précédent), jusqu'à ce que la dissolution soit assez forte pour être évaporée par la chaleur.

Le vitriol de fer préparé en grand est loin d'être pur; il contient différens sels terreux et métalliques, parmi lesquels on rencontre le plus souvent ceux de zinc, de cuivre, de manganèse, d'alumine et de magnésie; quelquefois on y trouve aussi du sulfate calcique. Pour le débarrasser du cuivre, il suffit de mettre du fer dans la dissolution; mais il est d'autant plus difficile de le dépouiller des autres sels étrangers, qu'il cristallise en même temps que la plupart d'entre eux, et se dissout presque aussi facilement que ces sels. Ces derniers se mêlent donc avec le vitriol pendant qu'il cristallise, et modifient de différentes manières l'action qu'il est destiné à produire dans diverses circonstances. Dans le commerce on trouve ordinairement deux espèces principales de vitriol; l'une est d'un *vert-pré* et en gros cristaux, dont la surface se couvre moins facilement de taches ocreuses; l'autre, d'un *vert bleuâtre*, est ordinairement mêlée avec de la poudre de sel effleuri, contenant souvent de l'ocre. La première espèce renferme de l'oxide ferreux et de l'oxide ferrique; la seconde consiste en sulfate ferreux, qui tend à se convertir en sel ferroso-ferrique, s'effleurit et s'oxide à la surface. Le sulfate vert du commerce est ordinairement plus pur que le sel bleuâtre; et quand on a besoin d'un sel exempt d'oxide ferrique, il est aisé de le transformer en sel ferreux par l'ébullition avec du fer; le même moyen peut être employé pour rendre cristallisable la lessive de vitriol trop oxidée.

Sulfate ferroso-potassique. On le prépare en mêlant les deux sels et évaporant la liqueur jusqu'au point de

cristallisation. Dans ce sel double, l'acide est partagé également entre les deux bases, et l'eau de cristallisation contient six fois autant d'oxigène que chacune d'elles. Ce sel est à peine coloré par le sulfate ferreux qui entre dans sa composition. Sa forme cristalline est la même que celle des sulfates correspondans à base de magnésie, d'oxides manganeux, zincique, cobaltique et niccolique.

Sulfate ferroso-ammonique. On le prépare comme le précédent, auquel il ressemble sous le rapport de la couleur et de la forme cristalline. L'oxigène de l'eau de cristallisation y est à celui de l'oxide ferreux comme 8:1.

Hyposulfate ferreux. On l'obtient, d'après Heeren, en décomposant l'hyposulfate barytique par le sulfate ferreux. En évaporant la dissolution, le sel cristallise en prismes très-solubles dans l'eau, qui ont la même couleur que le vitriol de fer, et s'oxident à l'air, mais sans s'effleurir ni tomber en déliquescence. Ils contiennent 29,54 pour 100 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la base comme 5:1. Ils sont insolubles dans l'alcool.

Sulfite ferreux. On l'obtient en versant une dissolution aqueuse d'acide sulfureux sur du carbonate ferreux qui vient d'être précipité. Il se forme une dissolution brunâtre, qui est précipitée par l'alcool, lorsqu'elle est concentrée. Du reste ce sel n'a pas été examiné.

Hyposulfite ferreux. Ce sel prend naissance quand on fait digérer avec du soufre une dissolution du sulfite. Il se forme aussi, quand on traite le fer par une dissolution d'acide sulfureux; la dissolution, qui s'opère sans dégagement de gaz, est d'abord brune, puis verte. On ne peut la faire cristalliser par l'évaporation; elle se réduit en une masse gélatineuse d'un blanc sale. Exposée à l'air, elle donne un dépôt ocreux rouge, et des cristaux de sulfite ferreux; la dissolution de ce sel, abandonnée pendant long-temps au contact de l'air, finit par se transformer en sulfate ferreux. L'acide sul-

furique et l'acide hydrochlorique en dégagent de l'acide sulfureux et précipitent du soufre.

Nitrate ferreux. On l'obtient en dissolvant du fer dans de l'acide nitrique froid et étendu ; la dissolution qui se forme est d'abord d'un brun sale, parce que ce sel possède, comme le sulfate ferreux, la propriété d'absorber le gaz oxide nitrique ; mais en peu de temps ce gaz se décompose, et on obtient un sel ferrique. Si l'on dissout du sulfure ferreux dans de l'acide nitrique pur et étendu, il se dégage du gaz sulfide hydrique, et il se forme une dissolution légèrement colorée en vert, qui a peu de stabilité, et se transforme en sel ferrique, pour peu qu'on élève la température.

Phosphate ferreux. Il est insoluble dans l'eau, et s'obtient en précipitant le sulfate ferreux par un phosphate. Le précipité est blanc, mais il bleuit à l'air, et finit par devenir d'un bleu foncé. Ce changement provient de ce que l'oxide ferreux passant à l'état d'oxide ferroso-ferrique, le sel se convertit en un sel double composé de phosphate ferreux neutre et de sousphosphate ferrique. On l'a rencontré dans la nature, où il forme un minéral qui ne tarde pas à devenir bleu, quand il est blanc au moment où on le trouve, mais qui est ordinairement bleu et pulvérulent.

Phosphate sesquiferreux. On l'a trouvé dans le règne minéral sous forme de cristaux bleuâtres, transparens. Le phosphate ferreux entre facilement en fusion, et forme, après le refroidissement, une masse cristalline ; au chalumeau il ne peut être réduit à l'état de phosphure, sans le secours de la soude.

Phosphate bibasique ferreux et manganeux. C'est un minéral qui a reçu le nom de manganèse phosphaté ferrifère, et que l'on a trouvé près de Limoges sous forme d'une masse compacte, non cristalline, d'un brun foncé presque noir.

Phosphite ferreux. Il est presque insoluble dans l'eau, et se précipite sous forme d'une poudre blanche ;

à l'air il ne tarde pas à s'oxider et à se transformer en soussel ferrique. Soumis à la distillation, il se décompose avec production d'un phénomène de lumière et dégagement de gaz hydrogène pur.

Hypophosphite ferreux. Il s'obtient en dissolvant le fer dans l'acide hypophosphoreux. Par l'évaporation dans le vide, il donne une masse saline, cristalline et verdâtre.

Carbonate ferreux. Il se dissout en petite quantité dans l'eau. On l'obtient, soit en versant de l'eau chargée d'acide carbonique sur de la limaille de fer, soit en décomposant des sels ferreux par un carbonate alcalin. La portion, qui ne reste pas en dissolution, se précipite sous forme d'une poudre volumineuse, d'un blanc verdâtre. Ce sel se décompose à l'air et se transforme en hydrate ferrique. On trouve dans le règne minéral du carbonate ferreux cristallisé en rhomboëdres, qui ressemblent à ceux du carbonate calcique. Il est rarement blanc, mais ordinairement ou jaunâtre ou noir, et contient assez souvent des carbonates de chaux, de manganèse et de magnésie. La plupart des eaux minérales ferrugineuses renferment du carbonate ferreux dissous dans un excès d'acide carbonique; dans les eaux minérales de Suède on trouve rarement plus de deux tiers d'un grain de ce sel par livre d'eau.

Oxalate ferreux. On l'obtient en dissolvant le fer dans l'acide oxalique; il forme un sel acide et un sel neutre. Le premier cristallise en prismes verts, qui s'effleurissent à l'air sec; le second se précipite de la dissolution, à mesure que l'acide oxalique se trouve saturé par le fer qui s'y dissout.

Borate ferreux. Il est insoluble, et s'obtient en précipitant le sulfate ferreux par le borax; mais, pendant le lavage, une grande partie de l'acide est dissoute, et l'acide borique possède en général très-peu d'affinité pour les oxides de fer.

Silicate ferreux. On en connaît deux combinaisons.

1° *Silicate triferreux.* Dans ce composé, l'oxigène de l'a-

cide est égal à celui de l'oxide; il se forme pendant l'affinage du fer et pendant la fusion du cuivre noir, et assez souvent on l'obtient sous forme de cristaux gris, doués de l'éclat métallique. Il est très-fusible; les acides le décomposent en dissolvant l'oxide, et laissant de l'acide silicique gélatineux.

2° *Silicate sesquiferreux.* Ce sel se forme quelquefois dans les hauts fourneaux; il est très-difficile à fondre, et cristallise en lames verdâtres, quelquefois transparentes. Les acides le décomposent: il entre comme une des principales parties constituantes dans les piroxènes verts foncés, surtout dans la hedenbergite de Tunaberg, dans plusieurs espèces de grenat et dans quelques autres minéraux.

Silicate sesquibasique ferreux et manganeux. On le rencontre, quoique très-rarement, dans les mines de fer de Nordmarken; il a reçu le nom de *pyrosmalithe*, qui signifie pierre qui répand une odeur quand on l'expose au feu, parce qu'il contient une petite portion de chlorure ferrique basique, qui dégage de l'acide hydrochlorique quand on le calcine. Il est d'un gris jaunâtre, et affecte presque toujours la forme de prismes hexagones; les acides le décomposent par la voie humide.

Aluminate ferreux. On rencontre cette combinaison dans le règne minéral; l'alumine y joue le rôle d'un acide, comme dans les combinaisons analogues à base de magnésie et d'oxide zincique. Ce minéral a reçu le nom de *pléonaste;* quelquefois on l'appelle aussi *ceylanite.* Il est noir, brillant, et assez souvent cristallisé en octaèdres, comme l'aluminate magnésique. L'alumine contient dans le sel cristallisé six fois, et dans le sel non cristallisé trois fois autant d'oxigène que l'oxide ferreux.

Acétate ferreux. On l'obtient en dissolvant le sulfure de fer dans l'acide acétique. Il cristallise en petits prismes verts, qui se décomposent facilement à l'air.

Tartrate ferreux. Il est peu soluble dans l'eau, et forme un sel blanc pulvérulent. On l'obtient sous forme

de cristaux feuilletés, en versant une dissolution d'acide tartrique dans une dissolution chaude de sulfate ferreux; le tartrate cristallise pendant le refroidissement. Il contient, d'après Bucholz, 13 pour 100 d'eau de cristallisation, se dissout dans 426 parties d'eau froide, et dans 402 d'eau bouillante.

Tartrate ferroso-potassique. On le prépare, en faisant bouillir du bitartrate potassique avec la moitié de son poids de limaille de fer, et avec la quantité d'eau nécessaire pour réduire le tout en bouillie. Le fer s'oxide avec dégagement de gaz hydrogène, et l'on obtient un sel blanc, pulvérulent, très-peu soluble dans l'eau, qui noircit à l'air, en se transformant en sel ferrique. On décante la masse saline, épaisse, de dessus le fer non dissous, et on l'évapore jusqu'à consistance de pâte; cette dernière sert à faire des boules connues sous le nom de *boules de Nancy*, ou de *tartre martial.* Pour s'en servir en médecine, on enveloppe une de ces boules dans du linge, et on la suspend dans une bouteille remplie d'eau de fontaine. L'air atmosphérique contenu dans l'eau transforme une partie du sel ferreux peu soluble en sel ferrique très-soluble, et l'eau devient ainsi légèrement ferrugineuse, et propre à être bue en place d'une eau minérale ferrugineuse. Le tartrate ferroso-potassique n'est précipité, ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates alcalins.

Citrate ferreux. Il cristallise en petits prismes. Ce sel n'est pas précipité par la potasse, et de l'oxide ferreux, récemment précipité, se dissout dans le citrate potassique.

Benzoate ferreux. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool, et forme des cristaux jaunâtres qui s'effleurissent à l'air.

Gallate ferreux. Il paraît être incolore et partiellement soluble; mais exposé à l'air, il se précipite en noir à l'état de sel ferrique.

Succinate ferreux. Il est peu soluble, et se précipite sous forme d'une poudre verte grisâtre, qui absorbe

l'oxigène de l'air. Il se dissout en partie dans un excès d'acide succinique.

Séléniate ferreux. On l'obtient en dissolvant le fer dans l'acide sélénique étendu; du gaz hydrogène se dégage, et en évaporant la liqueur, il cristallise un sel qui ressemble, sous tous les rapports, au sulfate ferreux, et possède par conséquent la même forme, la même couleur et les mêmes multiples d'eau.

Sélénite ferreux. Pour obtenir ce sel, il suffit de verser la dissolution d'un sel ferreux dans la dissolution d'un sélénite neutre; le sélénite ferreux se précipite en blanc, mais il ne tarde pas à absorber l'oxigène de l'air et à devenir gris et à la fin jaune. Si l'on verse dessus de l'acide hydrochlorique, il s'y dissout; mais l'hydrogène de cet acide s'oxide aux dépens de l'acide sélénieux; de sorte qu'il se précipite du sélénium, et qu'on trouve dans la liqueur un mélange de chlorure ferrique et d'acide sélénieux. Le fer ne se dissout pas dans l'acide sélénieux; il se couvre en peu de temps d'une pellicule cuivreuse de sélénium, et dès-lors toute action cesse.

Arséniate ferreux. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche que l'action de l'air rembrunit, et qui finit par devenir d'un vert sale. Pendant que ce changement s'opère, l'oxide ferreux passe à l'état d'oxide ferroso-ferrique, et le sel se convertit en sel double, semblable au phosphate correspondant. A Graul près de Schwarzenberg, on a trouvé de l'arséniate ferreux neutre, contenant de l'eau de cristallisation; il s'y présente sous forme de petits octaëdres réguliers, transparens et d'un vert bleuâtre. On leur a donné le nom de *scorodite.* Si l'on chauffe le sel neutre dans un appareil distillatoire, il prend une couleur gris-foncé, et donne un sublimé d'acide arsénieux, tandis que l'oxide ferreux s'oxide aux dépens de l'acide arsenique, et passe ainsi à un plus haut degré d'oxidation. L'arséniate ferreux se dissout en petite quantité dans l'ammoniaque caustique; à l'air la dissolution devient verte.

Arsénite ferreux C'est un précipité blanc qui se dissout aussi dans l'ammoniaque caustique.

Chromate ferreux. Ce sel ne peut être produit, parce que l'oxide ferreux a plus d'affinité pour l'oxigène que l'acide chromique, et réduit cet acide immédiatement à l'état d'oxide chromique.

L'*oxide chromique* et l'*oxide ferreux* forment ensemble un composé qu'on trouve dans la nature, et que les minéralogistes appellent *fer chromé.* Il se présente presque toujours sous forme de masses noires, compactes et pesantes ; cependant on le rencontre quelquefois à l'état de cristaux octaëdriques, comme l'oxide ferroso-ferrique. Dans ce composé, l'oxide chromique, qui est isomorphe avec l'oxide ferrique, contient trois fois autant d'oxigène que l'oxide ferreux. (Voyez pages 256 à 257 du volume précédent.)

Molybdate ferreux. Il est insoluble dans l'eau, et, d'après Scheele, sa couleur est brune.

Tungstate ferreux. Il est insoluble.

Tungstate ferroso-manganeux. On rencontre ce sel double dans le règne minéral, sous forme de gros cristaux brillans, noirs et pesans. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *wolfram.* L'oxide ferreux y contient trois fois autant d'oxigène que l'oxide manganeux. Si l'on mêle ce sel à l'état de poudre fine avec de l'acide hydrochlorique concentré, celui-ci dissout une partie des bases et laisse un sursel, que l'acide ne décompose plus.

L'antimoniate, *l'antimonite* et le *tellurate ferreux* sont des précipités blancs, qui jaunissent à l'air.

Titanate ferreux. On le trouve dans le règne minéral soit en masses noires, soit en petits grains noirs dans le sable volcanique, soit en grains plus gros; on l'appelle *isérine.* On le trouve aussi à l'état cristallisé, quoique rarement; il reçoit alors le nom de *crichtonite;* il est fortement attiré par l'aimant.

Tantalate ferroso-manganeux. Ce composé est très-

rare dans la nature; les minéralogistes lui ont donné le nom de *tantalite*. Il est noir, pesant et quelquefois cristallisé. Plus rare encore est la combinaison de l'oxide tantalique avec les oxides ferreux et manganeux. On l'a trouvée avec le tantalite, près de Kimito en Finlande; elle diffère de ce dernier en ce que sa pesanteur spécifique est plus grande, et s'élève de 7, 6 jusqu'à 7, 9, tandis que celle du tantalite ne s'élève jamais jusqu'à 7, 0, et en ce que sa poudre est d'un brun cannelle, tandis que celle du tantalite est d'un brun café. Aucun acide n'attaque ces composés par la voie humide, et le carbonate potassique est sans action sur eux par la voie sèche. Le meilleur moyen pour les décomposer est de les réduire en poudre fine, et de les fondre avec du bisulfate potassique, ainsi que je l'ai dit en parlant de la préparation de l'acide tantalique.

b. Sels à base d'oxide ferrique.

Sulfate ferrique. 1° *Sulfate neutre.* On le prépare en mêlant le sel ferreux avec moitié autant d'acide sulfurique qu'il en contient, faisant bouillir le mélange et y ajoutant de petites portions d'acide nitrique, jusqu'à ce que la dernière portion ajoutée ne donne plus lieu à un dégagement de gaz. On obtient le même sel en versant de l'acide sulfurique concentré sur de l'oxide ferrique rouge (colcothar) et remuant bien le mélange qui s'échauffe, et que l'on chauffe ensuite un peu pour chasser l'excès d'acide. Ce sel se dissout en rouge dans l'eau, et laisse après l'évaporation une masse saline jaune-clair, déliquescente. Dans cet état, il contient ordinairement un excès d'acide, parce que l'acide n'a pas été complètement saturé par l'oxide; on le chauffe donc doucement de manière à chasser tout l'acide libre à une température qui ne s'élève pas jusqu'au rouge. Il reste alors une poudre blanche, qui est le sel neutre, et qui se dissout souvent avec tout autant de lenteur que l'alun calciné, en sorte qu'il faut la faire digérer long-temps avec l'eau, pour qu'elle s'y dis-

solve totalement. La dissolution est orange, et donne après l'évaporation un sirop jaune-rougeâtre, qui est soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré ne le dissout pas. Le précipité blanc, qui se dépose dans les fabriques d'acide sulfurique, pendant la concentration de l'acide, a été regardé pendant long-temps comme du sulfate de plomb; mais, d'après Bussy et Lecanu, il consiste presque entièrement en sulfate ferrique neutre. Le gaz sulfide hydrique le transforme en sel ferreux, en déposant du soufre. En faisant digérer sa dissolution avec de la limaille de fer, le sel ne se transforme qu'en partie en sel ferreux, avec dégagement de gaz hydrogène et précipitation d'un soussel ferrique. Le sel anhydre est plus propre qu'aucun autre sel, à la préparation de l'acide sulfurique anhydre, par la distillation sèche.

2° *Sulfate biferrique.* On l'obtient d'après Maus, quand on fait digérer pendant long-temps de l'hydrate ferrique avec une dissolution concentrée du sel neutre. Il forme une dissolution rouge-foncé d'une saveur purement astringente, qui se transforme, par la dessiccation, en une masse saline gommeuse. Quand on le fait bouillir, ou qu'on l'étend de beaucoup d'eau, il se décompose, du sel neutre reste dans la liqueur, et il se forme un précipité qui est le sel suivant.

3° *Sulfate seferrique.* Dans ce sel l'acide est combiné avec six fois autant de base que dans le sel neutre. Il se précipite aussi sous forme d'une poudre ocreuse, quand une dissolution de sulfate ferreux s'oxide à l'air. Il contient 62,4 parties d'oxide ferreux, 15,9 d'acide sulfurique et 21,7 d'eau; l'oxigène de cette dernière est à celui de l'acide, comme 2 : 1, et à celui de l'oxide, comme 2 : 4.

Sulfate ferrico-potassique (alun à base d'oxide ferrique). Pour l'obtenir, il suffit d'évaporer une dissolution acide mixte des deux sels, jusqu'au point de cristallisation. Ce sel ressemble tellement à l'alun, par sa forme, sa couleur et sa saveur, qu'on ne saurait le distinguer de l'alun ordinaire par ces caractères. Mais on le reconnaît

de suite à ce que les alcalis en précipitent de l'oxide ferrique et non de l'alumine. C'est ce sel qui cristallise avec l'alun ordinaire, et nuit à sa qualité plus que toute autre impureté. A Berlin, on prépare le sulfate ferrico-potassique en grand, et on s'en sert dans les teintures pour teindre en noir.

Si l'on ajoute de l'ammoniaque ou de la potasse, par petites portions, à une dissolution concentrée de sulfate ferrique, et qu'on s'arrête, dès que le précipité cesse de se redissoudre, il se sépare, d'après Maus, peu à peu de petits cristaux d'un sel brun-jaunâtre. Si l'on dissout ce sel, à l'aide de la chaleur, dans une dissolution de sulfate ferrique, il cristallise, pendant l'évaporation spontanée, en prismes hexagones, courts. Les cristaux s'effleurissent à une douce chaleur, sans perdre leur forme ni leur éclat. Le sel potassique contient 20,8 parties d'oxide ferrique, 23,1 de potasse, 41,7 d'acide sulfurique et 14,4 d'eau. L'oxigène de la potasse étant pris pour unité, celui de l'oxide ferrique est égal à 6, et celui de l'acide sulfurique égal à 12. Le sel ammonique contient 23,75 parties d'oxide ferrique, 10,3 d'ammoniaque, 49,2 d'acide sulfurique et 16,75 d'eau, ce qui donne les mêmes multiples que dans le sel précédent, si l'on substitue la potasse à l'ammoniaque.

Sulfate ferrico-ammonique. Il forme un sel semblable au sulfate ferrico-potassique, avec lequel il a les mêmes rapports qu'a l'alun ordinaire avec l'alun à base d'ammoniaque. La composition de ce sel est tellement analogue à celle du sel aluminique correspondant, que si l'on remplace le fer par de l'aluminium on obtient des sels aluminiques avec la proportion ordinaire d'eau.

L'acide sulfurique forme aussi un soussel avec l'ammoniaque et l'oxide ferrique. Je l'ai obtenu en dissolvant du fer dans un mélange d'acide sulfurique étendu et d'un peu d'acide nitrique, et laissant exposée à l'air la dissolution neutralisée, qui déposa un ocre; cet ocre ressemble par son aspect au soussel simple, mais il en diffère en ce qu'il n'est pas décomposé par la potasse caustique, et en ce qu'il se dissout si difficilement dans l'acide hydrochlorique concentré, qu'on dirait qu'il y

est insoluble. En distillation, il donne d'abord de l'eau et de l'ammoniaque, puis de l'acide sulfureux. On conçoit de suite, que l'ammoniaque contenu dans ce sel provient de la décomposition simultanée de l'eau et de l'acide nitrique.

Sulfate ferroso-ferrique. Ce sel prend naissance quand le sulfate ferreux neutre reste exposé à l'air, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'ocre; on obtient ainsi une dissolution d'un rouge foncé jaunâtre, qui ne cristallise pas après l'évaporation, mais forme une masse sirupeuse brun-foncé, dans laquelle la potasse produit un précipité dont la couleur noire ne tire ni sur le vert ni sur le rouge; cette propriété caractérise les sels ferroso-ferriques. Si l'on fait digérer ce précipité, en vases clos, avec un excès du sel, l'oxide ferreux se dissout, et il se forme de l'hydrate ferrique, qui prend une couleur jaune. Dans la mine de cuivre de Fahlun, on a trouvé un sel rouge en grosses stalactites; il était composé de petits cristaux transparents, et mêlé de sulfate magnésique. En analysant ce sel, j'ai trouvé qu'il était à base d'oxide ferroso-ferrique; l'acide sulfurique n'y était pas en quantité suffisante, pour produire un sel neutre, et contenait seulement deux fois autant d'oxigène que la base composée; malgré cela, ce sel était soluble dans l'eau. Il contenait une quantité d'eau de cristallisation dont l'oxigène était triple de celui de la base.

Hyposulfate ferrique. Il se dissout en rouge, dans l'eau. L'acide hyposulfurique, mis en digestion avec de l'hydrate ferrique, n'est pas neutralisé, quelque grand que soit l'excès d'hydrate qu'on emploie; l'hydrate ferrique se transforme en sel basique, composé, d'après Heeren, de 66,99 parties d'oxide, 8,25 d'acide et 21,76 d'eau.

Nitrate ferrique. On le prépare, en dissolvant le fer, à chaud dans l'acide nitrique. Il forme une masse saline d'un rouge brun, qui se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool et attire l'humidité de l'air. A une température élevée il se décompose et forme un sel basique, qui est entièrement détruit par une chaleur plus forte, et

laisse alors de l'oxide ferrique. Vauquelin ayant laissé de l'acide nitrique en contact avec de la battiture de fer, trouva au bout de plusieurs mois des cristaux incolores, qui affectaient la forme de prismes rectangulaires à quatre pans; ils se résolvaient à l'air en un liquide rouge-brun, et la potasse les précipitait en rouge.

On obtient du *sousnitrate ferrique*, en précipitant incomplètement par la potasse une dissolution de nitrate ferrique, ou en faisant bouillir une dissolution neutre et étendue de ce sel, ou en faisant digérer le nitrate ferrique avec plus de fer qu'il n'en peut dissoudre. Il est gélatineux et partiellement soluble dans l'eau pure, en sorte qu'il ne peut être lavé sur un filtre, mais donne une dissolution très-difficile à filtrer. L'acide nitrique paraît encore former un soussel avec plus grand excès de base, ou ce que nous appelons un sel surbasique; mais il n'a pas été bien examiné. Lorsqu'on précipite une dissolution de nitrate ferrique par un excès de carbonate potassique, le précipité se redissout, et l'on obtient une liqueur rouge que l'on appelle ordinairement *teinture alcaline martiale de Stahl.*

Phosphate ferrique. On l'obtient en versant un phosphate dans la dissolution d'un sel ferrique. Le précipité est une poudre blanche, insoluble, qui ne s'altère pas à l'air, et qui perd une partie de son eau et devient brune quand on la calcine. Les acides la dissolvent facilement. Chauffée au chalumeau, sur du charbon, elle fond et se convertit en un globule gris-cendré, et quand on l'introduit dans un creuset brasqué et qu'on l'expose, couvert de flux, à une température plus élevée, le charbon la réduit à l'état de phosphure de fer. Quelquefois on trouve ce sel dans les mines de fer, qui sont alors de mauvaise qualité, parce que dans le haut fourneau le phosphate se réduit aisément à l'état de phosphure, qui se combine avec la fonte et donne un fer en barres cassant à froid. D'après les essais de C. D. af Uhr, on peut obtenir du fer en barres d'assez bonne qualité, même avec une mine contenant du phosphate calcique, si l'on exécute l'extraction du fer avec beaucoup de soin, et qu'on

assortisse bien les minerais qu'on soumet à l'opération; mais quand la mine contient aussi du phosphate ferrique, il est impossible d'en tirer de bon fer. Ce sel n'entre pas dans la composition de la mine, mais dans celle de la gangue. On peut donc, en petit, débarrasser le minerai de ce sel, et en séparer la mine de fer au moyen de l'aimant. Si l'on fait ensuite digérer, pendant quelques jours, la gangue réduite en poudre fine, avec de l'acide nitrique pur, préalablement étendu de 30 à 40 fois son poids d'eau, en tenant le mélange à la température de 20°, et qu'on évapore la dissolution jusqu'à siccité ou jusqu'à ce que tout l'acide libre soit chassé, on obtient un résidu blanc, gélatineux, d'où l'eau dissout les nitrates terreux, en laissant le phosphate ferrique sous forme d'une poudre blanche. Ordinairement ce dernier contient un peu d'acide silicique, dont on peut le débarrasser, en le dissolvant dans l'acide nitrique. Le phosphate ferrique neutre, mis en digestion avec de la potasse caustique, laisse une poudre rouge, qui ressemble à l'oxide ferrique, et qui n'est plus altérée par une plus grande quantité d'alcali; cette poudre est du *sousphosphate ferrique*.

Phosphite ferrique. Il se précipite quand on décompose un sel ferrique par un phosphite alcalin; mais la plus grande partie du sel n'est précipitée que lorsqu'on fait bouillir la liqueur. Il est blanc, pulvérulent, et se décompose dans la distillation sèche, avec dégagement de lumière.

Hypophosphite ferrique. Il est blanc et peu soluble dans un excès d'acide. A froid, l'oxide ferrique ne se réduit pas à l'état d'oxide ferreux; mais quand on fait bouillir le mélange, on obtient de l'hypophosphite ferreux qui se dissout, et du sousphosphate ferrique qui reste.

Chlorate ferrique. On le prépare en délayant de l'hydrate ferreux dans de l'eau, et faisant passer du chlore à travers le mélange; l'hydrate se dissout, et l'on obtient un liquide rouge-jaunâtre, qui n'a pas été examiné.

Iodate ferrique. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

Carbonate ferrique. Il n'existe qu'à l'état de sel double. Les bicarbonates alcalins dissolvent l'hydrate ferrique et forment avec lui des dissolutions de couleur jaune de rouille ou rouge, qui n'abandonnent pas l'hydrate ferrique quand on les évapore, et que l'on ne peut dépouiller du fer qu'en y ajoutant de l'alcali caustique, ou en chauffant la combinaison jusqu'au rouge. Le fer métallique se dissout avec dégagement de gaz hydrogène, dans les dissolutions concentrées des bicarbonates alcalins; la dissolution jaunit rapidement à l'air.

Oxalate ferrique. Ce sel se présente sous forme d'une poudre jaune, peu soluble, que l'on obtient par la précipitation d'un sel ferrique à l'aide d'un oxalate. Il se dépose très-lentement, et une portion du sel reste en dissolution dans la liqueur. Un excès d'acide oxalique le rend encore plus soluble, en sorte qu'il cristallise alors en petits prismes d'un jaune verdâtre.

Borate ferrique. C'est une poudre jaunâtre, insoluble, qui devient brune par la calcination, fond à une haute température et se vitrifie.

Silicate ferrique. A l'état isolé il est inconnu; mais à l'état de sel double on le trouve, dans le règne minéral, combiné avec les silicates calcique, magnésique, manganeux et ferreux, et constituant ainsi les grenats.

Acétate ferrique. On l'obtient en dissolvant l'hydrate ferrique dans le vinaigre, ou en précipitant le sulfate ferrique par l'acétate plombique. Il forme une dissolution rouge, qui est transformée, par l'évaporation, en une gelée brune, déliquescente. Ce sel abandonne facilement l'oxide ferrique, et c'est là-dessus qu'est fondé son emploi dans les manufactures de toiles peintes, où on le fabrique souvent à l'aide du vinaigre, qu'on obtient par la distillation du bois. Quand la liqueur est presque saturée de fer, on la conserve au contact de l'air, qui fait passer le fer au plus haut degré d'oxidation. L'acétate ferrique se dissout dans l'éther acétique, et cette dissolution, mêlée d'alcool, est employée en médecine.

Sousacétate ferrique. C'est une poudre jaune insoluble qui se précipite quand le sel ferreux neutre s'oxide à l'air.

Tartrate ferrique. Il se dissout aisément, et donne, en se desséchant, une gelée brune. La potasse caustique ne le précipite qu'incomplètement, et le transforme en soussel ; mais il ne subit aucune altération quand il contient un excès d'acide suffisant pour former un sel double avec la potasse. Ainsi l'oxide ferrique ne peut être précipité de sa dissolution dans l'acide tartrique, que par le cyanure ferroso-potassique et par les sulfhydrates.

Tartrate ferrico-potassique. On le prépare en dissolvant l'hydrate ferrique dans du bitartrate potassique. En évaporant la dissolution, on obtient une masse sirupeuse, qui ne donne point de cristaux et se dissout assez facilement dans l'alcool. La propriété que possède ce sel double, de ne pas être précipité par la potasse, et d'abandonner l'oxide ferrique plus difficilement que d'autres sels ferriques, est d'une haute importance pour certains genres de teinture ; ordinairement on se procure ce sel en mêlant le sulfate de fer avec du tartre, et on sait, par expérience, que sans un pareil mélange on n'obtient point d'unité.

Tartrate ferroso-ferrique. On l'obtient en précipitant le sulfate par le tartrate potassique. Il forme, d'après Buchholz, une poudre jaune-brunâtre, soluble dans 384 parties d'eau froide et dans 320 parties d'eau bouillante. Il contient de l'eau combinée, dont l'oxigène est égal à la moitié de celui de la base.

Citrate ferrique. C'est une masse saline brun-rougeâtre, qui se dissout aisément dans l'eau.

Malate ferrique. Il se présente sous forme d'une masse extractive brun-rougeâtre, qui attire l'humidité de l'air et se dissout dans l'eau et dans l'alcool. Si la base y est prédominante, le sel forme un ocre jaune, insoluble dans l'eau.

Gallate ferrique. Ce sel noir et insoluble entre comme principale partie constituante dans la composi-

tion de l'encre. Si l'on verse de l'acide gallique dans une dissolution de fer très-étendue, la liqueur devient d'un rouge pourpre; quand la dissolution est plus concentrée, elle se colore en violet, et, lorsqu'elle est saturée, elle devient noire comme de l'encre. Ce sel est décomposé par les acides et par les alcalis.

Benzoate ferrique. C'est une poudre volumineuse, rouge-pâle, insoluble, que l'eau bouillante décompose, d'après Hisinger, en sursel soluble et en soussel insoluble. Comme l'acide benzoïque forme des sels solubles avec les terres et les oxides manganique, niccolique et cobaltique, tandis que le benzoate ferrique est insoluble, on a tiré parti de cette propriété pour séparer l'oxide ferrique des oxides que nous venons de nommer. A cet effet, il est nécessaire que tout le fer soit à l'état d'oxide ferrique et que l'acide ne prédomine pas dans la liqueur qu'on neutralise avec le plus grand soin en y ajoutant de l'ammoniaque. Le benzoate, qu'on emploie pour précipiter l'oxide ferrique, ne doit pas contenir un excès d'alcali, car on obtiendrait un résultat inexact.

Le *benzoate acide* cristallise par l'évaporation.

Succinate ferrique. C'est une poudre rouge-foncé, insoluble. L'insolubilité de ce sel fournit un moyen pour séparer l'oxide ferrique de l'oxide manganeux, et à cet effet on doit prendre les mêmes précautions que quand on précipite le fer par un benzoate. L'acide succinique a sur l'acide benzoïque l'avantage de former avec l'oxide ferrique une combinaison moins volumineuse et qui se transforme, par la calcination, plus facilement en oxide ferrique rouge que le benzoate dont l'acide est très-riche en charbon. Si la dissolution de fer n'est pas dans un état de neutralité parfaite, le succinate ferrique se précipite bien, mais le précipité se redissout pendant le lavage; on peut prévenir néanmoins cet effet en faisant bouillir la liqueur avant de la filtrer.

Formiate ferrique. Il cristallise en petites aiguilles d'un rouge jaunâtre, se dissout facilement dans l'eau et difficilement dans l'alcool.

Fulminate ferrique. On le prépare en faisant bouillir le fulminate argentique ou mercureux avec de l'eau et de la limaille de fer. Il se forme une dissolution brun-rougeâtre, qui donne par l'évaporation des cristaux de fulminate ferrique.

Séléniate ferrique. Il ressemble au sulfate, tant dans ses combinaisons neutres, que dans celles qui contiennent un excès de base.

Sélénite ferrique. Obtenu par double décomposition, il se présente sous forme d'une poudre blanche, qui devient jaunâtre en se desséchant. Chauffé, il donne d'abord de l'eau et devient rouge; puis, à une température plus élevée, l'acide sélénieux se dégage, et l'oxide ferrique reste pur.

Bisélénite ferrique. On le prépare, en dissolvant du fer dans un mélange d'acide sélénieux et d'acide nitrique, sans cependant saturer l'acide. Pendant le refroidissement, le sel se dépose, sur les parois du vase, en cristaux lamelleux, irréguliers, d'un vert pistache.

Soussélénite ferrique. On l'obtient en traitant un des sels précédens par l'ammoniaque caustique. C'est une poudre jaune qui passe au travers du filtre pendant qu'on la lave.

Arséniate ferrique. C'est une poudre blanche, insoluble, qui devient rouge, quand on la chauffe, et abandonne 17,68 pour cent d'eau. Dans ce sel, l'oxigène de l'eau est double de celui de la base. Au rouge naissant, il produit un faible dégagement de lumière, après quoi sa couleur est plus pâle et seulement jaunâtre. Les acides le dissolvent. Si l'on verse de l'ammoniaque caustique sur le sel encore humide, il se dissout de suite; mais quand il a été séché, il ne se dissout qu'à l'aide de la digestion. La dissolution est rouge et transparente; livrée à elle-même dans un endroit chaud, l'ammoniaque se volatilise, sans que l'arséniate se précipite; la liqueur, qui a perdu son odeur, conserve sa limpidité, et finit par se dessécher en une masse fendillée, transparente, d'un rouge rubis, qui consiste en un soussel double. L'eau la décompose en partie, mais l'ammoniaque la dissout.

En distillation sèche, elle donne de l'eau, du gaz ammoniaque et enfin de l'acide arsénieux, et il reste dans la cornue une masse verte.

Arséniate sesquiferrique. On l'obtient en oxidant le sel ferreux neutre par l'acide nitrique, et évaporant l'acide ou précipitant la liqueur par l'ammoniaque. Dans ce sel l'acide est combiné avec une fois et demie autant de base que dans le sel neutre. Il n'est ni dissous ni décomposé par l'ammoniaque, qui ne le dissout même pas quand on le précipite, par un excès de cet alcali, de sa dissolution dans un acide. Si l'on traite ce sel par la potasse caustique, il se forme un soussel, qui contient un plus grand excès de base et qui n'est pas décomposé par l'addition d'une nouvelle quantité de potasse. Ce sel a l'aspect de l'oxide ferrique précipité par la potasse. Il contient 13,4 pour cent d'eau, dont l'oxigène est égal à la moitié de celui de l'oxide ferrique; en outre il est composé de 7 pour cent d'acide et de 79,6 pour cent d'oxide ferrique, et ce dernier contient dix fois autant d'oxigène que l'acide. On pourrait regarder ce sel comme une combinaison de l'hydrate ferrique avec l'arséniate ferrique surbasique. Si on le chauffe jusqu'au rouge naissant, il devient tout à coup incandescent et produit ce phénomène de lumière dont on a parlé déja plusieurs fois. Pour séparer l'acide arsenique ou l'acide phosphorique du fer, il n'existe d'autre moyen que de dissoudre l'arséniate ou le phosphate, et de verser goutte à goutte dans la dissolution du sulfhydrate potassique, qui précipite le fer à l'état de sulfure, tandis que les acides restent dans la liqueur.

Arséniate ferroso-ferrique. J'ai déja dit que le sel ferreux neutre, qui est blanc, change de couleur quand on le laisse à l'air, et devient d'un vert sale. Cette combinaison forme un minéral qu'on a trouvé au Brésil et qui consiste en arséniate ferreux neutre combiné avec de l'arséniate sesquiferrique; les deux oxides s'y trouvent dans la même proportion que dans l'oxide ferroso-ferrique. C'est un sel vert, insoluble, cristallisé irrégulièrement, qui contient 15,86 pour cent d'eau, dont l'oxigène est sextuple

de celui de l'oxide ferreux. Un autre sel basique, dans lequel le rapport entre les deux oxides est le même, a été trouvé dans plusieurs endroits en Europe, sous forme de cristaux cubiques, ce qui lui a valu le nom de *pharmakosidérite*. L'oxide ferreux y est à l'état de sel sesquibasique, l'oxide ferrique à l'état de sel bibasique. Il contient 19 pour cent d'eau, dont l'oxigène est, comme dans le sel précédent, sextuple de celui de l'oxide ferreux.

Chromate ferrique. Il est soluble dans l'eau. D'après Maus, l'acide chromique ne peut être saturé d'oxide ferrique par la digestion avec de l'hydrate ferrique, et il se forme, dans ce cas, un surchromate, qui se dessèche en une masse brune, nullement cristalline et complètement soluble dans l'eau. La dissolution est rouge. Suivant ce chimiste, ce sursel est formé de 25,06 parties d'oxide ferrique et 74,94 d'acide chromique; cette composition n'est pas éloignée d'une proportion entre l'acide et l'oxide, d'après laquelle le premier contient quatre fois autant d'oxigène que le second.

Le *souschromate* se présente sous forme d'une poudre rouge brune, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides concentrés.

Molybdate ferrique. Il forme un précipité brun, ou jaune-citron foncé, qui est décomposé par la potasse caustique.

L'antimoniate et le tellurate ferriques sont d'un jaune clair, et insolubles.

C. *Sulfosels de fer.*

Le fer forme avec le soufre deux bases, dont l'une correspond à l'oxide ferreux, l'autre à l'oxide ferrique, et que nous appelons sulfure ferreux et sulfure ferrique. Plusieurs sulfosels ferreux sont solubles dans l'eau; lorsqu'on les sèche, quand ils sont sous forme solide, ou qu'on évapore leurs dissolutions, ils se décomposent, et donnent de l'oxide ferrique d'une part, et de l'autre un sulfosel ferrique, qui n'est plus altéré par l'air.

Sulfocarbonate ferreux. Il forme une liqueur d'un rouge vineux foncé, qui se rembrunit peu à peu et paraît noire comme de l'encre, étant vue par réflexion. Un excès du précipitant donne à la liqueur une couleur plus foncée; un excès d'oxisel ferreux précipite la combinaison sous forme d'une poudre toute noire.

Sulfocarbonate ferrique. Il se présente sous forme d'un précipité brun-foncé, qui s'agglomère bientôt en grumeaux. Il est tout-à-fait insoluble dans l'eau, ne s'altère pas par la dessiccation et donne une poudre couleur de terre d'ombre. Soumis à la distillation, il dégage d'abord, et tant que la température est modérée, du sulfide carbonique; et ensuite, lorsque la chaleur devient plus forte, il donne du soufre, avec un résidu de sulfure ferreux.

Sulfocyanhydrate ferrique. Il se précipite, quand on mêle un sel ferrique avec un sulfocyanhydrate. Le précipité est noir, se décompose au bout de quelques instans et devient peu à peu blanc; après quoi il ne contient plus de fer, tandis qu'on trouve dans la liqueur du sulfocyanure ferreux. Selon Zeise, la substance blanche est composée de carbone, de nitrogène, de soufre et d'hydrogène. Elle se précipite immédiatement quand on verse un acide dans la liqueur, avant d'y ajouter le sel ferrique, et forme des paillettes cristallines, qui ressemblent à celles de l'acide borique. Elle se dissout dans l'alcool, et la dissolution qui rougit le papier de tournesol, est précipitée par l'eau. La potasse caustique ne la dissout qu'à l'aide de l'ébullition et la décompose : du sulfocyanure et du sulfocyanhydrate sont les résultats de la décomposition.

Sulfarséniate ferreux. Il forme un précipité brun-foncé, qui devient bientôt tout-à-fait noir. Le précipité se dissout en brun noirâtre dans un excès du précipitant. Par la dessiccation, il se décompose et prend une couleur de rouille foncé. Dans ce cas, une portion du fer s'oxide, tandis que l'autre forme avec le soufre et le sulfide arsenique du sulfarséniate ferrique. Le précipité du sel basique se comporte absolument comme celui du sel neutre.

Sulfarséniate ferrique. Il est précipité par le sel neutre sous forme d'une masse floconneuse, d'un gris sale, tirant sur le vert. Au premier instant de la précipitation, il se développe une couleur d'un brun jaunâtre foncé, qui provient de ce que le précipité se redissout dans le précipitant. Cette couleur devient permanente quand on ajoute un excès du précipitant; mais elle disparaît quand on verse un excès de l'oxisel ferrique dans la liqueur. Le précipité se dissout en partie dans un excès du précipitant; la liqueur devient presque noire et laisse un résidu noir, insoluble. Le sulfosel basique se précipite plus lentement, mais il a la même couleur gris d'argile que le sel neutre. L'un et l'autre se dessèchent sans altération, et deviennent d'un gris verdâtre. Ils fondent avec une extrême facilité, et à une température peu élevée, ils fournissent du soufre et se transforment en un sulfarsénite, qui jouit aussi d'une grande fusibilité.

Sulfarsénite ferreux. Il forme un précipité brun-foncé, presque noir, qui se dissout en jaune-brun dans un excès du précipitant. Il devient brun-grisâtre en se desséchant, et donne par la trituration une poudre verdâtre foncée, qui est une combinaison du sel suivant avec l'oxide ferrique. En distillation, ce sel donne de l'acide sulfureux et du sulfure d'arsenic, et laisse du sulfure ferreux exempt d'arsenic.

Sulfarsénite ferrique. Il forme un précipité vert-olive; la liqueur est verdâtre. Un excès du précipitant le dissout en noir. Après la dessiccation, il est vert, et donne une poudre d'un beau vert jaunâtre. Il fond très-facilement, devient translucide et jaunâtre; la poudre du sel fondu est jaune verdâtre, à peu près comme avant la fusion. Étant distillé, il se décompose à la chaleur rouge, et laisse du sulfure ferreux exempt d'arsenic.

Sulfomolybdate ferreux. Il se dissout dans l'eau; la dissolution a une belle couleur vineuse, que l'action de l'air rembrunit bientôt et rend presque noire. En préparant le sulfosel potassique, à l'aide d'un mé-

lange de sulfure molybdique naturel, de soufre et de carbonate potassique, on obtient, après avoir extrait par la lixiviation, la majeure partie du sel, une dissolution plus ou moins foncée, qui à la fin n'offre de transparent qu'à la lumière d'une bougie, et paraît alors d'un brun rougeâtre. Cela provient d'un sulfosel de fer qui s'est dissous. Si l'on évapore cette liqueur à une douce chaleur, dans un vase plat, il arrive un moment où le sel potassique chasse le sel de fer de la liqueur, qui se transforme alors en une gelée noire. Une dissolution très-étendue du sulfosel ferreux se décompose très-facilement pendant l'évaporation, et dépose une poudre d'un jaune de rouille pâle; le sel gélatineux se convertit dans une poudre semblable, en se desséchant.

Sulfomolybdate ferrique. C'est un précipité brun-foncé, qui se dissout en noir dans un excès du précipitant; mais, dans l'espace de vingt-quatre heures, il se dépose pour la plus grande partie de cette dissolution. Il n'est pas altéré par la dessiccation; à l'état sec, il est noir et donne une poudre brune. Distillé, il donne beaucoup de soufre et laisse une masse grise, brillante, qui a l'aspect du sulfure molybdique gris.

Hypersulfomolybdate ferreux. Il reste dans la dissolution, tant que celle-ci ne contient pas un excès d'oxi-sel ferreux, auquel cas il forme un précipité rouge. Le *sulfosel ferrique* se précipite immédiatement; il est rouge.

Sulfotungstate ferreux. Il se dissout en jaune foncé dans l'eau.

Sulfotungstate ferrique. Il se précipite en flocons volumineux, d'un brun foncé, qui ne tardent pas à s'agglomérer en une masse d'un brun hépatique; celle-ci ne s'altère plus.

Sulfotellurate triferreux. C'est un précipité noir.

Sulfotellurate triferrique. Il se précipite sous la forme d'une masse floconneuse, brun-foncé, qui s'agglomère bientôt en une masse cohérente. Après la dessiccation, il est très-fusible; chauffé jusqu'au rouge,

dans un appareil distillatoire, il donne du soufre et laisse une masse grise, douée de l'éclat métallique.

Hyposulfantimonite sesquiferreux. La nature nous offre ce sel à l'état d'une masse cristalline, gris-foncé, que les minéralogistes appellent *berthiérite*, en l'honneur de Berthier.

XVII. *Sels de cobalt.*

Ces sels se distinguent par leur couleur rouge ou brun-rougeâtre. Ceux qui sont solubles ont une saveur astringente, peu métallique; les sulfhydrates alcalins les précipitent en noir, les alcalis caustiques en bleu ou en vert, le cyanure ferroso-potassique en vert-grisâtre, et les carbonates alcalins en rouge clair. Le cobalt n'est pas précipité de ces dissolutions par le zinc.

A. *Sels haloïdes de cobalt.*

Chlorure cobaltique. Ce sel se forme avec dégagement de gaz hydrogène, quand on fait bouillir du cobalt avec de l'acide hydrochlorique concentré. On l'obtient aussi, en dissolvant l'oxide cobaltique dans l'acide hydrochlorique étendu, ou en faisant digérer le suroxide de cobalt avec le même acide, cas dans lequel il se dégage du chlore. La dissolution est rouge; mais quand elle contient un grand excès d'acide, ou qu'on la chauffe à l'état concentré, elle prend une couleur bleue. Si dans ce dernier cas elle devient verte, ce qui arrive souvent, il faut en conclure qu'elle contient de l'oxide niccolique ou de l'oxide ferrique. Le sel cristallise en petits cristaux d'un rouge grenat, qui n'éprouvent rien à l'air. Ils fondent dans leur eau de cristallisation et se dissolvent dans l'alcool. En évaporant la dissolution, jusqu'à ce qu'elle devienne bleue, on obtient, d'après Proust, des cristaux bleus, anhydres. Si l'on expose le sel rouge à une haute température, il se dégage, outre l'eau, une portion d'acide hydrochlorique, et il reste un sel basique qui se décompose, à une température plus élevée, en chlorure

cobaltique anhydre qui se sublime, et en oxide cobaltique qui reste. Le sel sublimé est bleuâtre tant qu'il est chaud, et prend, en se refroidissant, une légère couleur rouge. Il est gras au toucher, très-volumineux, et se dissout d'abord très-lentement dans l'eau; mais quand il est exposé à l'air, il reprend peu à peu son eau de cristallisation, devient d'un rouge clair et se dissout ensuite aisément. Il ressemble sous ce rapport à l'alun anhydre, au sulfate ferreux anhydre et à plusieurs autres sels privés de leur eau de cristallisation. La propriété que possède le chlorure cobaltique contenant de l'oxide niccolique ou ferrique, de devenir vert quand on le chauffe, a été utilisée pour préparer une *encre sympathique*, inventée en 1700 par Waitz, et décrite plus tard par Hellot. On dissout 1 partie de cobalt gris dans 3 parties d'eau-forte, on étend la dissolution de 24 parties d'eau, et on la mêle avec 1 partie de sel ammoniac ou de sel marin. Lorsqu'on écrit avec cette dissolution de cobalt, les lettres sèches ne sont pas visibles, parce que la couleur rouge du sel est très-faible; mais en chauffant le papier près du feu ou contre un poêle, l'écriture devient visible et paraît d'un très-beau vert. En se refroidissant, le sel attire l'humidité de l'air et les lettres disparaissent. Si le papier est exposé à une trop forte chaleur, l'écriture devient noire et ne disparaît plus. Chaque fois qu'on chauffe cette écriture, il se dégage un peu d'acide hydrochlorique, et il se forme un sel basique, dont la couleur est plus foncée; de sorte que si l'essai a été répété plusieurs fois, l'écriture paraît même à froid; elle est alors d'un rouge brunâtre, et devient d'un vert moins beau quand on la chauffe. On peut exécuter un paysage qui représente l'hiver en dessinant les feuilles des arbres et l'herbe avec cette encre, les baies rouges et les fleurs avec une dissolution étendue de nitrate cobaltique, les fleurs jaunes et les fruits avec du chlorure cuivrique, et les fleurs bleues avec une dissolution d'acétate cobaltique exempte de fer et de nickel. En chauffant ce dessin avec précaution, la végé-

tation se développe peu à peu et le paysage représente l'été.

Iodure cobaltique. Il se dissout en rouge dans l'eau; du reste on ne connaît pas ses propriétés.

Fluorure cobaltique. On l'obtient en dissolvant de l'oxide cobaltique dans l'acide hydrofluorique, jusqu'à ce que celui-ci soit presque saturé, et évaporant la dissolution : le sel se dépose alors en petits cristaux roses et irréguliers. Il est très-peu soluble dans l'eau, et s'y dissout mieux quand celle-ci contient de l'acide libre; mais les cristaux qu'on obtient par l'évaporation de la dissolution acide, ne sont ni plus grands ni plus réguliers. Ce sel contient une quantité d'eau de cristallisation double de celle qui serait nécessaire pour convertir le métal en oxide cobaltique et le fluor en acide hydrofluorique. Il se dissout sans décomposition dans une petite quantité d'eau; mais quand on le mêle avec beaucoup d'eau, ou qu'on le fait bouillir, il se forme un sel basique insoluble, et la dissolution devient acide. Le *fluorure basique* se présente sous forme d'une poudre rouge-pâle; le cobalt s'y trouve partagé également entre le fluor et l'oxigène, et l'oxigène de l'eau de cristallisation est la moitié de celui de l'oxide cobaltique.

Le *fluorure cobaltico-potassique* et le *fluorure cobaltico-ammonique* forment des cristaux grenus d'un rouge pâle.

Fluorure silicico-cobaltique. On l'obtient en dissolvant le carbonate dans l'acide hydrofluosilicique, et évaporant la liqueur, qui donne des cristaux d'un rouge clair, affectant la forme de rhomboëdres ou celle de prismes à six pans. Ils contiennent une quantité d'eau de cristallisation dont l'oxigène est septuple de celui qui serait nécessaire pour oxider le cobalt.

Cyanure cobaltique. Il forme un précipité brun-cannelle, qui est insoluble dans l'eau. L'acide hydrocyanique, versé dans une dissolution d'acétate cobaltique, en précipite tout le cobalt à l'état de cyanure.

Cyanure double suscobaltique et potassique. D'après

L. Gmelin, on l'obtient en dissolvant le cyanure ou le carbonate cobaltique dans l'hydrate potassique, et neutralisant la dissolution par l'acide hydrocyanique, avec la précaution de la remuer sans cesse; quand la liqueur n'est plus acaline, sans cependant répandre une odeur d'acide hydrocyanique, on l'évapore jusqu'au point de cristallisation. Le sel cristallise en prismes tétraëdres, transparens, brillans, d'un jaune pâle, qui ont la même forme que le cyanure ferrico-potassique, et, d'après L. Gmelin, une composition analogue à celle de ce sel; en effet, le cobalt et le potassium y sont combinés avec la même quantité de cyanogène, et le cobalt y est uni à une fois et demie autant de cyanogène que dans le cyanure cobaltique simple. Chauffé, le cyanure double décrépite; il ne paraît pas contenir de l'eau combinée, et quand on le chauffe davantage, il se fond en un liquide vert-olive foncé. L'existence de ce sel fait voir que le cobalt possède une classe de sels doubles analogues à ceux que le cyanure ferrique forme avec d'autres métaux; cependant ces sels n'ont pas encore été étudiés.

Sulfocyanure cobaltique. On l'obtient, d'après Grotthuss, en mêlant une dissolution alcoolique de sulfocyanure potassique avec du sulfate cobaltique solide; l'acide sulfurique de ce dernier s'unit à la potasse et reste en non-solution, tandis que l'oxide cobaltique se combine avec l'acide hydrosulfocyanique, et forme ainsi une dissolution d'un beau bleu saphir. Par une lente évaporation, le sel cristallise en prismes bleus, qui se résolvent à l'air humide en un liquide violet qui finit par devenir rouge. La dissolution aqueuse de ce sel a une couleur rose; quand on l'étend d'eau elle perd cette couleur, et ne conserve plus qu'une légère teinte rougeâtre. On peut l'employer comme encre bleue de sympathie, dont la couleur devient visible par l'action de la chaleur. L'ammoniaque le dissout, et quand on évapore la dissolution, il se forme un dépôt bleu qui se redissout quand on prolonge l'évaporation, tandis que l'ammoniaque est chassée.

B. *Oxisels de cobalt.*

Sulfate cobaltique. On l'obtient, soit en dissolvant le cobalt en poudre dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, soit en faisant digérer l'oxide cobaltique avec de l'acide sulfurique étendu. La dissolution du sel est rouge, et donne, après l'évaporation, des cristaux de même couleur. Il se dissout dans 24 parties d'eau froide, mais il est insoluble dans l'alcool; il s'effleurit à l'air, et quand on le chauffe il perd son eau de cristallisation et devient rose. Soumis à une calcination forte et prolongée, il se décompose et donne un oxide bleu noirâtre. D'après Mitscherlich, il contient 43,92 pour 100 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est sextuple de celui de la base.

Soussulfate cobaltique. On l'obtient en mêlant le sel neutre avec une quantité d'alcali caustique, insuffisante pour précipiter tout le cobalt. Il est insoluble dans l'eau et couleur rouge de chair. On prétend l'avoir trouvé à l'état cristallisé dans le règne minéral.

Sulfate cobaltico-potassique et *sulfate cobaltico-ammonique.* Ces deux sels doubles sont rouges; leur forme cristalline, leur composition et la quantité d'eau qu'ils contiennent établissent une analogie parfaite entre eux et les sels correspondans de magnésie, et d'oxides manganeux et ferreux, avec lesquels ils sont isomorphes.

Hyposulfate cobaltique. Il forme, d'après Heeren, une masse saline rose qui contient de l'eau de cristallisation, ne s'altère pas à l'air, et se dissout facilement dans l'eau.

Nitrate cobaltique. Il donne une dissolution rose, et cristallise lentement en très-petits prismes rouges qui attirent l'humidité de l'air, subissent la fusion aqueuse, quand on les chauffe, et se décomposent par une évaporation prolongée, en donnant un dépôt de suroxide de cobalt.

Phosphate cobaltique. Il est insoluble, et se précipite en flocons d'un violet foncé. L'acide phosphorique le dissout en prenant une couleur vineuse foncée. En

mêlant avec soin une partie de phosphate cobaltique pur avec 1 $\frac{1}{2}$, 2 ou 3 parties d'alumine pure, et chauffant le mélange dans un creuset couvert jusqu'au rouge-blanc, on obtient une couleur bleue, qui ressemble à celle produite par l'oxide cobaltique, et possède, vue à la lumière du jour, toutes les qualités de l'outremer. L'intensité de cette couleur dépend de la proportion d'alumine qu'on a ajoutée au mélange, et qui étend le colorant. Pour avoir une nuance parfaitement belle, il est nécessaire de chauffer fortement le mélange, et d'employer de l'alumine exempte de fer, et un sel cobaltique pur de tout mélange de nickel. Cette couleur a été découverte par Thénard.

Phosphite cobaltique. C'est un sel peu soluble, d'une couleur rouge très-pâle : il se précipite quand on le prépare par double décomposition, à une petite portion près, qui reste dissoute. Étant distillé, il se décompose avec dégagement de lumière, et se transforme en phosphate.

Hypophosphite cobaltique. Le meilleur moyen de l'obtenir est de dissoudre l'hydrate cobaltique dans l'acide hypophosphoreux. Il est très-soluble et cristallise en gros octaëdres réguliers, de couleur rouge, qui s'effleurissent à l'air et contiennent 49,35 pour 100 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la base comme 8:1.

Quand on fait bouillir de l'hypophosphite calcique avec de l'oxalate cobaltique, la décomposition n'est jamais complète, et l'on obtient un mélange de deux sels isomorphes, qui cristallise aussi en octaëdres, mais qui est plus efflorescent que le sel précédent, quoiqu'il contienne moins d'eau ; l'oxigène de celle-ci est à celui des deux bases ensemble comme 3:1.

Carbonate cobaltique. C'est une poudre rose qui se dissout dans un grand excès d'un bicarbonate alcalin, et se précipite de cette dissolution, tant quand on la fait bouillir que quand on l'étend d'eau.

Carbonate cobaltico-ammonique. Ce sel double est

soluble dans l'eau ; le carbonate ammonique dissout le carbonate cobaltique en quantité considérable, et forme avec lui une dissolution d'un rouge foncé. L'ammoniaque caustique dissout aussi le carbonate cobaltique, en donnant naissance à la même combinaison ; mais, dans ce cas, une partie du sel cobaltique est décomposée et cède son acide carbonique à l'ammoniaque, tandis que l'oxide passe à l'état d'hydrate, et que le sel non décomposé est dissous par le carbonate ammonique qui s'est formé. Par l'évaporation ce sel double se décompose, l'oxide cobaltique passe à un plus haut degré d'oxidation, et se précipite, soit en noir, soit en vert. On a tiré parti de la solubilité du carbonate cobaltique dans le carbonate ammonique, pour séparer le premier des oxides métalliques qui ne sont pas dissous par le sel ammonique, tels que l'oxide ferrique ; mais celui-ci retient toujours une petite portion d'oxide cobaltique.

Oxalate cobaltique. C'est une poudre rose, insoluble, qui ne se dissout pas dans un excès d'acide oxalique; celui-ci précipite même l'oxide cobaltique de ses dissolutions neutres. En distillation, ce sel se décompose, donne de l'acide carbonique et de l'eau, et laisse du cobalt métallique. Il contient 19 $\frac{1}{3}$ pour 100 d'eau, dont l'oxigène est double de celui de la base. Il est peu soluble dans l'ammoniaque caustique, et se dissout mieux dans le carbonate ammonique. La dissolution se dessèche en une masse saline brun-foncé, qui se redissout dans l'eau, et paraît contenir de l'acide cobaltique.

Borate cobaltique. C'est une poudre rouge-pâle, qui se fond par l'action du feu en un verre bleu.

Silicate cobaltique. C'est un produit chimique connu sous le nom de *safre*. S'il a été préparé à une température suffisamment élevée, avec de l'oxide cobaltique pur et de la silice, réduite en poudre fine par la lévigation, il est d'un gris foncé, tirant sur le violet, et se décompose quand on le traite par l'acide hydrochlorique, en laissant de l'acide silicique gélatineux. Le safre du commerce est

un simple mélange de mine de cobalt grillée et de quartz en poudre fine.

Acétate cobaltique. Il forme une dissolution rouge, qui se réduit, par l'évaporation, en une masse saline violette, déliquescente. D'après Ilsemann, on obtient une encre sympathique bleue, en dissolvant une partie d'oxide cobaltique pur dans 16 parties de vinaigre distillé, réduisant la dissolution jusqu'aux $\frac{3}{4}$ de son volume, filtrant, évaporant jusqu'à moitié, et ajoutant à la liqueur $\frac{1}{4}$ de sel marin. Les lettres tracées avec cette encre sont incolores à froid, et deviennent bleues par l'action de la chaleur.

Tartrate cobaltique. Il forme un sel rouge qui cristallise.

Tartrate cobaltico-potassique. Il donne de gros cristaux rhomboëdriques.

Benzoate cobaltique. Il est insoluble dans l'eau.

Succinate cobaltique. Il est peu soluble et se précipite d'une dissolution très-concentrée.

Formiate cobaltique. Il est peu soluble, se dépose en cristaux rouges, et devient plus soluble par un excès d'acide.

Sélénite cobaltique. C'est une poudre insoluble, rouge-pâle.

Bisélénite cobaltique. Il est soluble et se dessèche en un vernis brillant, rouge pourpre et limpide.

Arséniate cobaltique. Obtenu par précipitation, il contient un excès de base et forme une poudre rose, insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide. Chauffé au rouge, il se rembrunit sans se décomposer. Il se dissout en rouge bleuâtre dans l'ammoniaque, et en rouge dans l'acide hydrochlorique. Le gaz sulfide hydrique décompose difficilement cette dernière dissolution, et en sépare, au bout de quelque temps, une portion de sulfide arsenique. La potasse caustique décompose l'arséniate cobaltique, et en sépare de l'oxide cobaltique bleu. De même que le phosphate, il donne une belle couleur bleue quand on le calcine avec une ou deux parties d'alumine pure.

Arséniate sesquicobaltique. On le rencontre à l'état cristallisé dans le règne minéral; il contient, d'après Bucholz, 23 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est sextuple de celui de la base. Dans les mines de cobalt on prépare l'arséniate cobaltique en grand, et on le verse dans le commerce sous le nom de *chaux métallique.* Pour l'obtenir, on dissout le cobalt gris dans l'acide nitrique, on verse dans la dissolution une dissolution de potasse, tant que celle-ci en précipite de l'arséniate ferrique blanc, et quand le précipité commence à devenir rouge, on cesse d'ajouter de la lessive à la liqueur; on laisse reposer celle-ci pour qu'elle s'éclaircisse; on décante la partie limpide, on la précipite par de la lessive de potasse, on lave et on sèche le précipité: c'est dans cet état qu'on le vend. Quand la mine de cobalt est peu riche, l'extraction du cobalt par la voie humide ne paie pas les frais qu'elle occasionne; mais, d'après Eggertz, on peut concentrer ce cobalt en le grillant et le fondant, comme cela se pratique pour la mine de cuivre; la majeure partie du fer entre avec le fondant dans les scories, et la masse fondue est alors assez riche pour être traitée avec avantage. Afin d'épargner une certaine quantité d'acide nitrique, on peut dissoudre la masse dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique. L'acide arsenique ne contribue en rien à la couleur que donne la chaux métallique; mais le fabricant cherche à le maintenir dans sa combinaison avec l'oxide cobaltique, parce que le poids de ce dernier en est augmenté. Voici le procédé qu'on emploie en grand pour obtenir ce sel assez pur par la voie sèche : on pulvérise la mine de cobalt, on la mêle avec deux fois son poids de potasse et un peu de sable silicique, et on fait fondre le tout. Le soufre de la mine se combine alors avec le potassium, et sépare ainsi du fer, du cuivre et de l'arsenic; on trouve, sous des scories de couleur vert-foncé ou noire qu'on jette, un régule blanc d'arséniure de cobalt. On pulvérise ce dernier, on le refond avec de la potasse, et on obtient ainsi des scories d'un bleu clair,

qui sont employées à la préparation du smalt, et qui recouvrent un culot d'arséniure de cobalt pur de tout mélange de fer. En grillant celui-ci avec précaution à une chaleur d'abord douce, puis très-forte et en plein air, il se convertit en une masse d'une couleur rougeâtre foncée, qu'on verse dans le commerce.

En Angleterre cette méthode est très-usitée.

Arsénite cobaltique. Il ressemble au précédent de couleur et d'aspect. Chauffé au rouge, il se décompose, et une partie de l'acide arsénieux se volatilise. Il se dissout dans l'acide nitrique, en dégageant du gaz oxide nitrique, et se transformant en arséniate. Quand on le traite par le gaz sulfide hydrique, après l'avoir dissous dans l'acide hydrochlorique, l'acide arsénieux se décompose de suite, et se précipite à l'état de sulfide arsénieux, en sorte qu'il ne reste plus d'arsenic dans la liqueur. La potasse le décompose, et l'ammoniaque le dissout en prenant une couleur rouge-foncé. On le trouve dans le règne minéral.

Chromate cobaltique. C'est une poudre grise insoluble.

Molybdate cobaltique. Il forme un précipité jaune-sale, qui devient rouge en se desséchant. Ce sel est décomposé par les alcalis et par les acides forts.

Antimoniate cobaltique. On l'obtient en précipitant une dissolution bouillante d'antimoniate potassique par un sel cobaltique. Le précipité se redissout d'abord, mais finit par se déposer sous forme d'une poudre cristalline rouge-pâle. A une température élevée, il perd son eau de cristallisation, et devient d'un violet foncé presque noir. Chauffé jusqu'au rouge, il entre en ignition, et devient d'un blanc légèrement rougeâtre.

Antimonite cobaltique. C'est une poudre volumineuse, non cristalline, d'une couleur violette pâle. Il se dissout en petite quantité dans l'eau. En perdant son eau de cristallisation, il devient noir; il entre en ignition comme le précédent, et devient blanc.

C. *Sulfosels de cobalt.*

Les sels de sulfure cobaltique sont noirs, ou d'un brun foncé; ils sont pour la plupart insolubles dans l'eau, mais se dissolvent dans un excès du sulfosel alcalin, par lequel ils ont été précipités. La dissolution est brune ou noire, et entièrement opaque; quand elle est exposée à l'air, le sulfosel cobaltique se précipite à mesure que le sulfosel alcalin est détruit.

Sulfocarbonate cobaltique. Il donne une dissolution d'un vert-olive foncé, qui est noire par réflexion. Au bout de vingt-quatre heures cette dissolution dépose une matière noire, floconneuse; après quoi la liqueur est transparente et d'un brun foncé.

Sulfarséniate cobaltique. Il s'obtient sous forme d'un précipité brun-foncé, qui est noir après avoir été recueilli, et se conserve tel pendant la dessiccation. Il est soluble en brun très-foncé dans un excès du précipitant.

Sulfarsénite cobaltique. Il donne un précipité brun-foncé. La liqueur superstagnante a la même couleur, mais finit par s'éclaircir. Ce sel se dissout dans un excès du précipitant; il devient noir en se desséchant. Distillé, il donne du sulfide arsénieux, et laisse une masse métallique, grise, qui n'a pas subi la fusion; cette masse contient du soufre et de l'arsenic, et pourrait bien avoir la même composition que le cobalt gris.

Sulfomolybdate cobaltique. C'est un précipité brun foncé, presque noir, qui se dissout en noir dans un excès du précipitant.

Hypersulfomolybdate cobaltique. C'est un précipité brun-rougeâtre foncé.

Sulfotungstate cobaltique. Obtenu par double décomposition, il forme un liquide brun foncé, qui n'est transparent que sur les bords, et dépose dans l'espace de vingt-quatre heures un précipité noir.

Sulfotellurate tricobaltique. Il se précipite en noir.

XVIII. *Sels de nickel.*

Les propriétés caractéristiques de ces sels sont les suivantes. Leur couleur est verte, ou d'un vert jaunâtre, leur saveur douceâtre avec un arrière-goût métallique; ils sont précipités en jaune-clair verdâtre par le cyanure ferroso-potassique, et en noir par les sulfhydrates; le sulfide hydrique ne précipite pas les sels formés par les acides forts. D'après Tupputi, aucun autre métal ne précipite le nickel à l'état métallique de sa dissolution; mais le zinc en précipite une partie à l'état d'hydrate niccolique vert, lorsqu'on opère au contact de l'air. L'oxide niccolique forme des sels doubles avec tous les sels ammoniques, et tous les sels niccoliques insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'ammoniaque et dans le carbonate ammonique.

A. *Sels haloïdes de nickel.*

Chlorure niccolique. On l'obtient, soit en traitant le métal par l'acide hydrochlorique bouillant, soit en dissolvant l'oxide niccolique dans le même acide. Le sel forme des cristaux d'un vert émeraude, qui s'effleurissent ou tombent en déliquescence, suivant que l'air est sec ou humide. Il est peu soluble dans l'alcool. A une température élevée il perd son eau de cristallisation et devient jaune. Il est facile de reconnaître la présence du cobalt dans ce sel; il suffit pour cela d'écrire avec la dissolution sur une feuille de papier, et de chauffer doucement l'écriture après l'avoir laissé sécher; les lettres deviennent alors jaunes, si le sel est pur, tandis que la plus petite quantité de cobalt les fait tirer sur le vert. Au rouge naissant le chlorure niccolique se sublime en un sel jaune d'or, brillant, composé de paillettes. Buchholz avait pensé que ce sublimé pouvait être un chlorure de nickel correspondant à un degré inférieur d'oxidation, et le dégagement de chlore qui a lieu pendant qu'on chauffe la masse, parle en faveur de cette hypo-

thèse; mais la propriété que possède le sel sublimé, de se refondre en un liquide vert et transparent, quand il reste exposé à l'air pendant quelques jours, paraît indiquer le contraire. Le chlorure niccolique forme avec l'oxide niccolique un *sel basique* peu soluble, qui ramène au bleu la couleur du papier de tournesol rougi. Humphry Davy a observé que le nickel fortement chauffé dans du gaz chlore, répand des vapeurs et produit une substance olivâtre. On ignore si cette dernière est une combinaison contenant une plus grande proportion de nickel.

Chlorure niccolico-ammonique. Il forme un sel double vert, qui cristallise.

Iodure niccolique. Il est inconnu.

Fluorure niccolique. A la couleur près, il ressemble au sel cobaltique correspondant, se dissout à l'aide d'un excès d'acide, et forme des cristaux verts irréguliers; du reste, on peut rapporter à ce sel et au sel basique tout ce que j'ai dit à l'article du fluorure cobaltique.

Le *Fluorure niccolico-potassique* et le *fluorure niccolico-ammonique* sont des sels doubles très-solubles, qui se déposent par l'évaporation en cristaux grenus.

Fluorure niccolico-aluminique. On l'obtient en évaporant la dissolution mixte des deux sels. Le sel double cristallise en longues aiguilles vertes, qui se dissolvent complètement dans l'eau, mais avec lenteur.

Fluorure silicico-niccolique. Il cristallise en prismes hexaèdres verts. Du reste, il possède les mêmes propriétés que les sels analogues de fer et de cobalt.

Cyanure niccolique. On l'obtient en précipitant un sel niccolique par un cyanure soluble, ou, d'après Wöhler, en mêlant de l'acétate niccolique avec de l'acide hydrocyanique, qui précipite tout le nickel. L'acide hydrocyanique ne précipite le nickel qu'en partie de ses dissolutions dans les acides sulfurique et nitrique. Le cyanure niccolique forme un précipité vert-pomme pâle, et après la dessiccation une masse d'un vert

jaunâtre, cassante, très-dure, à cassure brillante et conchoïde, qui est du cyanure niccolique contenant de l'eau combinée. Par l'action de la chaleur, cette eau s'échappe, et il reste du cyanure niccolique brun-clair, qui produit un phénomène de lumière très-vif quand on le chauffe en vase clos, et dégage en même temps un mélange de gaz nitrogène et cyanogène, en laissant un mélange de nickel et de carbure de nickel.

Cyanure niccolico-potassique. On le prépare en dissolvant l'hydrate de cyanure niccolique dans du cyanure potassique, et évaporant la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Le sel double cristallise en colonnes rhomboïdales, transparentes, d'un jaune de miel, qui perdent, à la température de 100°, l'eau de cristallisation qu'ils contiennent, et deviennent d'un jaune pâle et opaques. Le sel anhydre entre en fusion au-dessous du rouge, et se décompose ensuite lentement.

Cyanure niccolico-sodique. On l'obtient comme le sel précédent : il forme des prismes hexagones, étroites transparentes et jaunes. A 100°, il perd son eau de cristallisation, devient d'un blanc jaunâtre et opaque; si on augmente la chaleur, il se décompose plus facilement que le sel potassique.

Cyanure niccolico-ammonique. Il cristallise en aiguilles déliées, mais se décompose déja à une douce chaleur, en cyanure ammonique qui se volatilise, et en cyanure niccolique qui reste.

Cyanure niccolico-barytique. Il forme de grands cristaux transparens, d'un jaune de miel.

Cyanure niccolico-calcique. Il forme des cristaux d'un jaune foncé, qui perdent leur eau de cristallisation quand on les chauffe, et se décomposent à une plus forte chaleur sans entrer en fusion.

Ces cyanures doubles ont été découverts par Wöhler. Traités par un acide fort, ils dégagent de l'acide hydrocyanique, et donnent un précipité de cyanure niccolique. En mêlant leurs dissolutions avec d'autres dissolutions métalliques, on obtient des précipités qui sont des

cyanures doubles de nickel et d'autres métaux; ainsi ils précipitent le chlorure ferreux en blanc, le chlorure ferrique en jaune-rougeâtre, le nitrate mercureux en jaune; ce dernier précipité se décompose et noircit de suite, en donnant du mercure métallique qui reste, et du cyanure mercurique qui se dissout; avec l'acétate plombique on obtient, au bout de quelque temps, de petits cristaux jaunes.

Sulfocyanure niccolique. On sait qu'il est soluble dans l'eau, mais du reste il n'a pas été examiné.

Oxisels de nickel.

Sulfate niccolique. On l'obtient en faisant bouillir le métal avec de l'acide sulfurique étendu, ou bien en dissolvant l'oxide niccolique dans cet acide. L'acide sulfurique concentré, même bouillant, ne dissout pas ce métal, ou n'en dissout qu'une très-petite quantité. La dissolution donne, après l'évaporation, des cristaux d'un vert émeraude, qui affectent la forme de prismes quand la cristallisation a eu lieu au-dessous de 15°. Lorsqu'on expose ces cristaux pendant quelque temps à une douce chaleur, par exemple, à la lumière du soleil, leur intérieur éprouve, d'après Mitscherlich, un changement remarquable, sans que leur surface perde son éclat. Les particules cristallines prennent d'autres positions, et cependant le sel ne devient pas liquide, et ne perd rien de son eau de cristallisation. Il faut quelques jours pour que le changement soit complet; les cristaux perdent leur transparence, et lorsqu'on les casse, on trouve leur intérieur composé d'un amas de cristaux qui sont des octaëdres à base carrée, souvent très-volumineux, par exemple, de quelques lignes de diamètre. En faisant cristalliser la dissolution de ce sel à une température de 15 à 20°, les cristaux affectent immédiatement la forme d'octaëdres à base carrée. Le sulfate niccolique se dissout dans trois parties d'eau à 10°. A l'air sec il s'effleurit et se convertit en une poussière blanche. L'al-

cool et l'éther ne le dissolvent pas. Il contient, d'après Mitscherlich, 44,78 pour 100 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est septuple de celui de l'oxide niccolique. Exposé à une douce chaleur, ce sel abandonne une partie de son eau de cristallisation et devient blanc, ensuite il jaunit en perdant la totalité de cette eau. On obtient du *soussulfate niccolique*, en précipitant le sel neutre par la potasse, avec la précaution de ne pas mettre un excès de cette dernière. Il forme une poudre verte insoluble. D'après Tupputi, le même soussel prend naissance quand on calcine doucement le sel neutre. Dans ce cas il est légèrement soluble dans l'eau, et donne une dissolution qui réagit à la manière des alcalis, comme les soussels plombiques.

Sulfate niccolico-potassique. Sulfate niccolico-ammonique. On les obtient en mêlant les sels simples, et faisant évaporer les dissolutions mixtes. Le sel potassique se dissout dans 9 parties d'eau froide; le sel ammonique n'exige que $1\frac{1}{2}$ partie d'eau pour se dissoudre. Sous le rapport de la forme cristalline et de la composition, ils ont une analogie parfaite avec les sels manganeux et ferreux correspondans, qui sont isomorphes avec eux. Proust, qui a découvert le sel double potassique, a cherché à le purifier par des cristallisations réitérées, afin d'obtenir du nickel pur de tout mélange de corps étrangers. Plus tard Thomson a renouvelé cette proposition; mais il est évident que ce sel ne peut être débarrassé, par voie de cristallisation, des métaux, qui forment des sels doubles, isomorphes avec lui.

Nitrate niccolique. Il donne des cristaux d'un vert bleuâtre, se dissout dans 2 parties d'eau froide, ainsi que dans l'alcool, s'effleurit à l'air sec, et tombe en déliquescence quand le temps est humide. A une température élevée, il se décompose, donne d'abord un soussel vert-jaunâtre, puis, quand on le chauffe plus fortement dans des vases ouverts, du suroxide de nickel, qui se décompose à une chaleur rouge plus intense,

et laisse une quantité d'oxide niccolique presque égale, en poids, au quart du sel cristallisé.

Nitrate niccolico-ammonique. Il cristallise en prismes verts et se dissout dans 3 parties d'eau.

Phosphate niccolique. Le meilleur moyen de préparer ce sel est d'avoir recours à la double décomposition; mais on peut aussi l'obtenir en traitant le nickel par l'acide phosphorique étendu, qui le dissout à l'aide de l'ébullition. Ce sel est d'un vert clair et se précipite sous forme d'une poudre qui est soluble dans un excès d'acide phosphorique.

Phosphate niccolico-ammonique. On l'obtient en faisant digérer avec du phosphate ammonique le phosphate niccolique récemment précipité. Il est insoluble dans l'eau.

Phosphite niccolique. C'est un sel légèrement soluble, qui, préparé par double décomposition, se précipite sous forme de paillettes cristallines verdâtres, surtout quand on fait bouillir la liqueur pendant qu'on opère la précipitation.

Hypophosphite niccolique. Il est vert, très-soluble dans l'eau, cristallise en cubes ou en octaëdres, et jaunit en s'effleurissant.

Carbonate niccolique. C'est une poudre d'un vert pomme, qui se dissout dans un excès du précipitant. Chauffé jusqu'au rouge, en vases clos, il donne de l'oxide niccolique; lorsqu'au contraire on le calcine au contact de l'air à une chaleur modérée, il laisse du suroxide de nickel. Suivant Proust, l'oxide niccolique calciné absorbe peu à peu l'acide carbonique et l'humidité de l'air, en passant du vert au gris. D'après les expériences de Berthier, il existe deux combinaisons d'oxide niccolique et d'acide carbonique. L'une se produit quand on précipite une dissolution de nickel par un bicarbonate alcalin; elle se présente sous forme d'un précipité vert-clair, qui se réduit au soleil en une poudre légère. On obtient l'autre combinaison à l'aide du carbonate alcalin ordinaire; elle est vert-pomme, et ne

s'altère pas au soleil. Il résulte des analyses de Berthier que ces deux sels contiennent de l'eau, et consistent probablement en combinaisons de carbonate et d'hydrate niccoliques semblables à celles produites par les oxides cuivrique et zincique.

Carbonate niccolico-ammonique. Il forme un sel soluble dans l'eau, qui se dépose pendant l'évaporation spontanée sur les parois du vase sous forme d'une croûte cristalline. Si on l'évapore à l'acide de la chaleur, il ne donne que de l'hydrate niccolique.

Oxalate niccolique. C'est une poudre insoluble, d'un vert clair, qui ne se dissout pas dans un excès d'acide oxalique. L'acide oxalique précipite ce sel de toutes les dissolutions neutres de nickel. Il contient 13,4 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est à celui de l'oxide niccolique comme 2:1. Chauffé dans un appareil distillatoire, il donne du nickel métallique et du gaz acide carbonique.

Oxalate niccolico-potassique. Il donne un sel soluble qui cristallise en prismes verts. On peut le préparer, soit en dissolvant l'oxalate niccolique dans l'oxalate potassique, soit en neutralisant le bioxalate potassique par l'oxide niccolique.

Oxalates niccolico-sodique et *niccolico-ammonique.* Ils forment des sels doubles solubles. L'oxalate niccolique, dissous dans l'ammoniaque caustique, se précipite pendant que l'alcali se vaporise.

Borate niccolique. C'est une poudre vert-pâle, qui est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans les acides, et se fond, par l'effet de la chaleur, en un verre couleur d'hyacinthe.

Silicate niccolique. D'après Klaproth, il formerait un minéral vert, ayant un aspect de talc, que les minéralogistes ont appelé *pimélithe*, et qu'on trouve à Kosemutz en Silésie; mais tous les échantillons de ce minéral, que j'ai analysés, n'étaient autre chose que du talc, ou du silicate magnésique coloré par du silicate niccolique.

Acétate niccolique. Il forme des cristaux verts,

d'une saveur douceâtre et se dissout dans 6 parties d'eau froide. Il est insoluble dans l'alcool, et légèrement efflorescent.

Tartrate niccolique. Il ressemble par son aspect au précédent et se dissout dans un excès d'acide tartrique.

Tartrate niccolico-potassique. En faisant bouillir le carbonate niccolique avec de l'eau et du tartre, on obtient un sel vert très-soluble, incristallisable et doué d'une saveur sucrée.

Citrate niccolique. Il ressemble au tartrate, d'aspect et d'action.

Benzoate niccolique. Il est soluble et donne des cristaux lamelleux d'un vert pâle, qui sont efflorescens et se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'alcool.

Succinate niccolique. Il forme de petits cristaux transparens, vert-pomme, peu solubles dans l'eau.

Formiate niccolique. Il se dépose en longs cristaux minces et verts, qui sont peu solubles.

Gallate niccolique. L'infusion de noix de galle produit dans les dissolutions des sels niccoliques purs, un précipité blanc, qui se redissout de suite, et se précipite en jaune foncé, quand on verse de l'ammoniaque dans la liqueur.

Séléniate niccolique. D'après Mitscherlich, il a beaucoup d'analogie avec le sulfate, mais il ne paraît pas susceptible de cristalliser autrement qu'en octaèdres à base carrée, car il affecte cette forme même à froid. Il contient 38,73 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est à celui de la base comme 7 : 1, de même que dans le sulfate.

Sélénite niccolique. C'est un précipité d'un vert-pomme pâle, qui ne se dissout point dans l'eau. Le sel acide est soluble, et se dessèche en une masse transparente gommeuse.

Arséniate niccolique. Il forme une poudre vert-pâle, insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide. Chauffé jusqu'au rouge, il perd son eau de cristallisation, prend pendant quelque temps une couleur d'hyacinthe,

et finit par devenir jaune-clair. D'après Berthier, le sel précipité par double décomposition est toujours basique, et l'acide y est saturé par une fois et demie autant de base qu'il devrait en contenir dans le sel neutre. On le rencontre dans le règne minéral sous forme d'une poudre verdâtre, claire, qui renferme une quantité d'eau dont l'oxigène est nonuple de celui de l'oxide niccolique.

Arsénite niccolique. Il ressemble par son aspect au sel précédent; mais quand on le calcine, il devient d'abord noir, donne ensuite un sublimé d'acide arsénieux, et laisse un résidu vert-clair, de *sousarséniate niccolique.*

Chromate niccolique. Il forme un sel rouge, déliquescent, qui offre, en se desséchant, des traces d'une cristallisation penniforme. Les alcalis, versés dans la dissolution de ce sel, paraissent en précipiter une combinaison basique, jaune-rougeâtre, insoluble, qu'on obtient aussi en faisant digérer le sel soluble avec un excès de carbonate niccolique.

Molybdate niccolique. Poudre vert-clair, soluble dans l'eau bouillante.

Antimoniate et tellurate niccoliques. Ils sont d'un vert pâle presque blanc, et ne se dissolvent pas dans l'eau.

C. *Sulfosels de nickel.*

Dans la plupart des cas, le sulfure niccolique se comporte avec les sulfides comme le sulfure cobaltique. Les sulfosels de nickel sont presque tous insolubles, mais se dissolvent dans un excès de sulfosel alcalin, en donnant naissance à une dissolution de couleur sombre.

Sulfocarbonate niccolique. Il donne une dissolution d'un rouge brun foncé, à peine translucide et noire par réflexion. Dans l'espace de vingt-quatre heures, cette dissolution dépose le sulfosel sous forme d'une poudre noire; après quoi la liqueur superstagnante est transparente et d'un jaune brun.

Sulfarséniate niccolique. Il se dépose sous forme d'un précipité brun-foncé, qui est noir en masse, et ne s'altère pas pendant la dessiccation. Si l'on emploie des dissolutions étendues, ce sel ne se précipite pas de suite, et la liqueur, qui est d'un brun jaunâtre, conserve pendant quelque temps sa transparence; les choses se passent de même, que le sulfarséniate employé pour opérer la précipitation, soit neutre ou sesquibasique.

Sulfarsénite niccolique. C'est un précipité noir, qui conserve cette couleur après la dessiccation, et donne une poudre noire; étant distillé, il abandonne aisément son sulfide et laisse un résidu affaissé de sulfure niccolique jaune.

Sulfomolybdate niccolique. Il se précipite en brun foncé presque noir, et conserve cette couleur en se desséchant. Il se dissout en noir dans le sulfosel potassique, mais se dépose de cette dissolution, pour la plus grande partie, dans l'espace de vingt-quatre heures.

Hypersulfomolybdate niccolique. C'est une combinaison rouge-foncé, insoluble.

Sulfotungstate niccolique. Obtenu par double décomposition, il donne une dissolution brun-foncé, d'où le sulfotungstate se dépose, au bout de vingt-quatre heures, sous forme d'une poudre noire.

Sulfotellurate triniccolique. Il forme un précipité noir, pulvérulent.

XIX. *Sels de zinc.*

Les sels de zinc ont une saveur métallique très-désagréable, qui est en même temps astringente. Ils sont incolores et se dissolvent sans résidu dans une quantité suffisante d'ammoniaque caustique; les carbonates alcalins les précipitent avec dégagement de gaz acide carbonique, les sulfhydrates avec dégagement de gaz sulfide hydrique, et dans les deux cas le précipité est blanc. Leur dissolution n'est pas troublée par l'infusion de noix de galle.

A. *Sels haloïdes de zinc.*

Chlorure zincique. Il forme une masse saline, qu'on ne peut faire cristalliser. A une température élevée, il donne de l'acide hydrochlorique et de l'eau; après quoi le sel se sublime en aiguilles prismatiques, en laissant un faible résidu d'oxide zincique. Le chlorure zincique est très-fusible, et c'est pour cela qu'on lui donnait autrefois le nom de *beurre de zinc.* On prépare ce sel en dissolvant le zinc dans l'acide hydrochlorique; mais on peut aussi l'obtenir en distillant un mélange de zinc et de chlorure mercurique, ou de sel marin décrépité et de sulfate zincique. Le produit de la distillation est d'un gris blanchâtre et translucide comme de la cire; il entre en fusion à 100° ou un peu au-dessus, et devient en se refroidissant, d'abord visqueux, puis solide; il ne se volatilise qu'à la chaleur rouge. En mêlant une dissolution concentrée de ce sel avec une forte solution de colle, on obtient, d'après Black, une glu, qui est préférable à la glu ordinaire en ce qu'elle ne sèche pas, et qu'on peut facilement l'enlever par le lavage à l'eau.

Iodure zincique. On l'obtient en faisant digérer du zinc en excès avec de l'iode et de l'eau. La dissolution est incolore et donne une masse saline déliquescente, qui se sublime en aiguilles cristallines brillantes, après que l'eau s'est vaporisée. Chauffé en vases ouverts, ce sel donne de l'iode et de l'oxide zincique. En faisant digérer avec de l'iode, une dissolution concentrée de ce sel, il se forme *du biiodure de zinc*, dont la dissolution est d'un brun foncé.

Fluorure zincique. Ce sel est très-peu soluble et se dissout un peu mieux quand l'eau contient de l'acide hydrofluorique. En évaporant la dissolution, il se dépose en petits cristaux transparens et blancs.

Fluorure zincico-potassique. C'est un sel double qui se dissout dans l'eau; il cristallise en petits cristaux grenus et incolores.

Fluorure aluminico-zincique. En mêlant les deux sels simples et livrant la liqueur à l'évaporation spontanée, on obtient ce sel double sous forme de longues aiguilles incolores, qui se dissolvent complètement dans l'eau, mais avec beaucoup de lenteur.

Fluorure borico-zincique. Pour l'obtenir, on dissout du zinc dans l'acide hydrofluoborique, tant que ce métal produit, à la température ordinaire, un dégagement d'hydrogène; après l'évaporation, le sel forme une masse saline déliquescente.

Fluorure silicico-zincique. Ce sel est très-soluble, et cristallise, après une forte concentration, en prismes à six pans, ou quelquefois en prismes à trois pans, qui sont incolores et contiennent une quantité d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui qui serait nécessaire pour oxider le zinc comme 7 : 1.

Cyanure zincique. Il est blanc et insoluble; séché et distillé, il donne un résidu noir, qui est du carbure de zinc.

Cyanure zincico-potassique. On l'obtient en dissolvant le sel précédent dans le cyanure potassique. Après l'évaporation le sel double cristallise en octaëdres réguliers, qui sont grands, incolores et presque transparens, et ne contiennent point d'eau combinée. Ils décrépitent quand on les chauffe. L'existence de ce sel, dont la découverte est due à L. Gmelin, fait présumer que le zinc a une série de cyanures doubles, comme le fer, le nickel, etc.

B. *Oxisels de zinc.*

Sulfate zincique. On le rencontre souvent dans l'eau des fosses de certaines mines, par exemple à Fahlun, où il est mêlé avec les sulfates magnésique, cuivrique et ferreux. A Gosslar, on le prépare en grand, en grillant des mines d'argent zincifères et lessivant la masse encore chaude. La dissolution évaporée donne des cristaux qu'on fait fondre dans leur eau de cristallisation, et qu'on coule dans des formes à sucre, où le sel se fige. Le sel

ainsi préparé est versé dans le commerce sous le nom de *vitriol blanc* ou de *vitriol de zinc*. On a proposé de le purifier par l'ébullition avec du zinc métallique; celui-ci précipite bien le cuivre, mais il est sans action sur les sulfates ferreux et magnésique qui constituent la principale impureté de ce sel. Pour avoir du sulfate zincique pur, il faut dissoudre le métal dans l'acide sulfurique et faire cristalliser le sel. On obtient ainsi des cristaux prismatiques incolores, transparens, semblables à ceux du sulfate magnésique, dont la cassure est vitreuse, et dont la surface s'effleurit à l'air sec. La forme des cristaux varie comme celle du sulfate magnésique, suivant la température à laquelle ils ont pris naissance, et quand on chauffe les cristaux qui se sont déposés d'une dissolution froide, ils subissent le même changement que les cristaux du sel magnésique (voyez page 92). C'est Haidinger, qui le premier a remarqué la différence qui existe dans la forme de certains sels, suivant la température à laquelle ils ont cristallisé; cette observation a conduit Mitscherlich à un examen plus étendu de ce phénomène, et est devenu entre ses mains une source féconde de découvertes intéressantes.

A la température ordinaire, le sulfate zincique exige deux fois et demie son poids d'eau pour se dissoudre. Quand on le chauffe, il se fond dans son eau de cristallisation, qui s'évapore peu à peu; à la chaleur rouge il perd une partie de son acide, et on peut le décomposer entièrement par une calcination prolongée. Ce sel contient 43,92 pour cent d'eau, dont l'oxigène est septuple de celui de la base.

Sulfate trizincique. On l'obtient en mêlant une dissolution du sel neutre avec une quantité d'alcali caustique insuffisante pour précipiter tout l'oxide zincique. Il forme une poudre blanche volumineuse, qui est insoluble dans l'eau froide, mais se dissout jusqu'à un certain point dans l'eau bouillante; le sel se dépose de cette dissolution sous forme de petits cristaux brillans, qui sont doux au toucher, et qu'on peut étendre à la sur-

face de la peau, comme de la poudre de magnésie. Sous ce rapport, ils méritent de fixer l'attention des médecins, qui pourraient peut-être l'administrer à l'extérieur. On obtient le même soussel quand on fait bouillir avec du zinc une dissolution de sulfate neutre, et il se précipite assez souvent lorsqu'on laisse refroidir une dissolution saturée et bouillante de vitriol de zinc.

Sulfates zincico-potassique et zincico-ammonique. Ces sels doubles sont incolores et correspondent par leur forme cristalline, leur composition et la quantité de leur eau de cristallisation, avec les sels analogues que produisent les oxides manganeux, ferreux, cobaltique et niccolique.

Sulfate zincico-niccolique. Quand on met digérer du sulfate niccolique avec du zinc métallique, il se précipite de l'oxide niccolique et il se dissout du zinc, avec dégagement d'hydrogène, jusqu'à ce que le sel double soit formé; après quoi l'action du zinc s'arrête. La dissolution filtrée et évaporée donne des cristaux vert-clair, qui ont la même forme que le sulfate niccolique, s'effleurissent à l'air, et se réduisent en une poudre blanche.

On avait prétendu que le sulfate zincique se combinait avec les sulfates magnésique, ferreux, cobaltique et niccolique, mais ce qu'on a regardé comme des sels doubles n'est qu'un mélange cristallisé de sels isomorphes, qu'on peut aussi produire avec des sels qui affectent ordinairement une forme différente. De ce nombre est le mélange de sulfate zincique et de sulfate ferreux: le premier de ces sels contient une quantité d'eau dont l'oxigène est septuple de celui de la base, tandis que dans le second, elle contient six fois autant d'oxigène; quand ils cristallisent ensemble, en prenant la forme d'un des sels, par exemple, celle du sulfate ferreux, l'eau de cristallisation du sel zincique contient, comme celle du sel ferreux, six fois autant d'oxigène que la base. Ces rapports, qui ont été découverts par Mitscherlich, seront décrits avec plus de détail dans l'article sur la *cristallographie*, dont il est l'auteur.

Hyposulfate zincique. On le prépare, d'après Heeren, en décomposant l'hyposulfate barytique par le sulfate zincique. Il est si soluble dans l'eau, qu'il est difficile de l'obtenir sous forme cristalline. Il contient 34,24 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la base comme 6 : 1. Il se transforme en sulfate quand on fait bouillir sa dissolution.

Sulfite zincique. Pour obtenir ce sel on dissout l'oxide zincique dans l'acide sulfureux liquide. Il est cristallisable, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; et quand il est exposé à l'air, il se transforme aisément en sulfate zincique.

Hyposulfite zincique. Lorsqu'on met du zinc dans de l'acide sulfureux liquide, le métal se dissout sans dégagement de gaz; on voit partir du zinc des stries d'un liquide plus pesant, comme cela arrive pendant la dissolution des sels. La liqueur se colore d'abord en jaune brunâtre; mais elle devient incolore, quand elle est saturée. Quand la combinaison du zinc avec l'acide s'opère avec vivacité, le mélange s'échauffe, une partie de l'eau se décompose, et il se forme un peu de gaz sulfide hydrique, qui précipite une petite portion de zinc. Cette dissolution, qui contient de l'hyposulfite mêlé de sulfite zincique, donne, après l'évaporation dans une cornue, une masse sirupeuse, d'où se déposent des aiguilles cristallines, solubles dans l'eau et dans l'alcool. A l'air, ce sel se décompose peu à peu et tombe en poussière. Chauffé au chalumeau, il prend feu et brûle avec autant d'éclat que le zinc, pendant qu'il se forme des excroissances dendritiques sur toute la surface de la masse. La solution, mise en digestion avec du soufre, donne de l'hyposulfite, car le soufre convertit le sulfite en hyposulfite.

Nitrate zincique. Il cristallise d'une solution très-concentrée et sirupeuse en prismes aplatis quadrilatères, terminés par des pyramides; les cristaux sont très-déliquescens et se dissolvent dans l'alcool. Le *sousnitrate* est une poudre blanche insoluble.

Phosphate zincique. On le prépare en décomposant

le sulfate zincique par un phosphate alcalin. Il est blanc, pulvérulent et insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide phosphorique. Cette dissolution donne, par l'évaporation, une masse gommeuse, qui se fond au chalumeau en une perle limpide. On obtient le même sursel en dissolvant du zinc dans de l'acide phosphorique liquide; le gaz hydrogène qui se dégage dans cette circonstance, a une odeur particulière, qui annonce la présence du phosphore. En faisant fondre du zinc avec de l'acide phosphorique solide, on obtient un mélange de phosphure de zinc et de phosphate zincique, et le phosphore se volatilise sous forme de bulles de gaz, qui brûlent à la surface de la masse.

Phosphite zincique. Ce sel est légèrement soluble dans l'eau, et se précipite, en partie, sous forme d'une poudre blanche, dont la quantité augmente quand on chauffe le liquide. Il contient 28,42 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui de la base comme 6 : 1.

Hypophosphite zincique. Il est si soluble, qu'on a de la peine à le faire cristalliser.

Chlorate zincique. La meilleure manière de préparer ce sel est de dissoudre le carbonate zincique dans l'acide chlorique; car le chlorate, qu'on obtient en faisant passer du chlore à travers un mélange d'hydrate zincique et d'eau, ne peut être séparé du chlorure zincique qui s'est formé simultanément. Le chlorate zincique se dissout aisément dans l'eau, et cristallise, après l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse, en octaëdres aplatis. Sur les charbons ardens il fait effervescence; mais l'eau qu'il contient empêche qu'il ne détone complètement. Lorsqu'on fait dissoudre du zinc dans de l'acide chlorique, il se dégage du gaz hydrogène, et il se forme dans la dissolution un peu de chlorure zincique, surtout quand le mélange s'échauffe.

Iodate zincique. Il est peu soluble dans l'eau, et se dépose de la dissolution en petits grains cristallins. Sur les charbons ardens il fond et détone légèrement.

Carbonate zincique. On le rencontre dans le règne

minéral, où il constitue la mine de zinc connue sous le nom de *calamine*. Il se présente quelquefois sous forme de petits cristaux rhomboëdriques, qui ne contiennent point d'eau. Le zinc métallique et l'hydrate zincique sont dissous par une eau chargée d'acide carbonique; mais on ne sait pas encore quelle est la combinaison qui se forme par l'évaporation spontanée du gaz acide carbonique excédant. Le sel neutre ne peut pas être obtenu en précipitant un sel zincique par un carbonate alcalin, même quand on opère à froid; car il se forme dans ce cas une combinaison d'*hydrate zincique* et de *carbonate bizincique*, dans laquelle l'acide est combiné avec $\frac{3}{4}$, et l'eau avec $\frac{1}{4}$ de l'oxide. L'acide carbonique du carbonate contient autant d'oxigène que la base; mais l'eau de l'hydrate renferme trois fois autant d'oxigène que l'oxide zincique avec lequel elle est combinée. Ce sel est donc, comme la *magnesia alba*, une espèce de sel double à une base et à deux acides, dans lequel l'eau est un des acides. Ce composé a aussi été rencontré dans la nature, mais toujours sous forme terreuse.

Oxalate zincique. C'est une poudre blanche, insoluble, qui se précipite quand on verse de l'acide oxalique dans la dissolution d'un sel zincique neutre, sans même excepter le sulfate.

Borate zincique. Il est insoluble, devient plus soluble par un excès d'acide, et se fond au feu en un verre jaune. Le zinc est peu attaqué, ou ne l'est même point, quand on le traite par l'acide borique liquide.

Silicate zincique. On le rencontre sous forme cristalline dans le règne minéral. Il a reçu le nom de *zinc oxidé électrique*, parce qu'il acquiert un haut degré de polarité électrique quand on le chauffe. Exposé à l'action de la chaleur, il donne de l'eau, et laisse une masse d'un blanc de lait, qui conserve la forme des cristaux. Dans ce sel, l'acide silicique et l'oxide zincique contiennent la même quantité d'oxigène, et l'eau en renferme moitié autant que chacun de ces deux corps.

Aluminate zincique. On le trouve à l'état cristallisé dans le règne minéral; il forme des octaëdres verts, très-durs, et a reçu, par les minéralogistes, le nom de *gahnite.* L'alumine y contient six fois autant d'oxigène que l'oxide zincique. La couleur verte de ce minéral provient de ce qu'une partie de l'oxide zincique est remplacée par de l'oxide ferreux.

Acétate zincique. Il est très-soluble, cristallise en lames hexagones, et s'effleurit légèrement à l'air sec; quand on le chauffe au chalumeau sur du charbon, il brûle en produisant les mêmes phénomènes que le zinc.

Tartrate zincique. Il est blanc et insoluble, et se précipite des dissolutions de la plupart des sels zinciques, lorsqu'on y verse de l'acide tartrique.

Tartrate zincico-potassique. On l'obtient en dissolvant le zinc ou l'oxide zincique dans le bitartrate potassique. La dissolution se dessèche en une masse gommeuse, qui est souvent légèrement colorée en jaune par du fer. Ce sel n'est précipité, ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates alcalins. Quand on le fait digérer avec un excès d'oxide zincique, il s'en sépare une combinaison basique. Les sulfhydrates en précipitent tout le zinc.

Citrate zincique. Il est peu soluble et forme de petits cristaux brillans.

Malate zincique. 1° *Malate neutre.* Il forme un sel peu soluble, qui cristallise en prismes tétraëdres, courts, et se dissout dans 55 parties d'eau froide et dans 10 parties d'eau bouillante; mais dans ce cas, le sel est décomposé en sel acide qui se dissout, et en soussel qui reste.

2° *Bimalate zincique* Il cristallise en octaëdres à base carrée, grands et réguliers, qui contiennent 8,33 pour 100 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de l'oxide zincique, comme 2 : 1. Il fond dans son eau de cristallisation en se tuméfiant, et forme ensuite un sel gommeux, soluble dans 23 parties d'eau.

3° *Sousmalate zincique.* C'est la poudre blanche qui

se forme quand le sel neutre est décomposé par l'eau. D'après Braconnot, il laisse 48,11 pour 100 d'oxide zincique, quand on le calcine.

Benzoate zincique. Il forme des aiguilles efflorescentes, se dissout dans l'eau et dans l'alcool, et perd son acide quand on le distille.

Succinate zincique. Il est soluble, et cristallise en lames cristallines longues et déliées.

Formiate zincique. Il est moins soluble que l'acétate, et donne des cristaux réguliers, qui affectent quelquefois la forme de cubes, et ne se dissolvent point dans l'alcool.

Fulminate zincique. On l'obtient en faisant bouillir le fulminate argentique ou mercureux avec du zinc et de l'eau. Il forme une dissolution jaune, d'où le sel se précipite, pendant l'évaporation, sous forme d'une poudre jaune. Quand on le chauffe il fait explosion, mais beaucoup moins fortement que le sel mercureux.

Séléniate zincique. Il ressemble parfaitement au sulfate. Mitscherlich a trouvé que la dissolution de ce sel donne des cristaux de trois formes différentes, suivant les circonstances dans lesquelles s'opère la cristallisation. Quand la température du liquide est au-dessus de 20°, le sel prend la même forme que le sulfate manganeux, et contient alors les mêmes multiples d'eau que celui-ci, c'est-à-dire que l'oxigène de l'eau y est à celui de la base comme 3 : 1. Entre 20° et 15° il cristallise en octaëdres à base carrée, et au-dessous de 15° il affecte la forme prismatique ; sous ces deux dernières formes qui lui sont communes avec le sulfate, il contient 37,76 pour 100 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la base comme 7 : 1.

Sélénite zincique. C'est une poudre cristalline, blanche, insoluble dans l'eau. Chauffé, ce sel abandonne d'abord son eau de cristallisation, et se fond ensuite en un liquide transparent, qui forme, après le refroidissement, une masse blanche à cassure cristalline. Si l'on chauffe la masse fondue jusqu'au rouge vif, une partie de l'acide

se sublime, la masse se fige et dès-lors ne s'altère plus ; dans cet état elle consiste en *soussélénite* zincique. En dissolvant le sel neutre dans un excès d'acide, on obtient un sursel soluble qui se dessèche, après l'évaporation, en une masse gommeuse, fendillée.

Arséniate zincique. Il se présente sous forme d'une poudre blanche, insoluble, qui se dissout dans l'acide arsenique, et cristallise de cette dissolution à l'état de sel acide, sous forme cubique. On obtient le même sel en faisant digérer du zinc avec de l'acide arsenique liquide. Dans cette circonstance il se dégage du gaz arséniure d'hydrogène, et il se précipite une poudre brune, qui consiste en arsenic combiné avec une petite quantité d'hydrogène. Lorsqu'on fait fondre ensemble du zinc et de l'acide arsenique, le zinc s'oxide à la chaleur rouge, avec une légère détonation, et la plus grande partie de l'acide se réduit.

Molybdate zincique. Il est insoluble, blanc, pulvérulent, et se dissout dans les acides forts.

Molybdate zincico-potassique, et *molybdate zincico-ammonique.* Ces sels doubles sont solubles dans l'eau.

Tungstate zincique. Il est blanc, pulvérulent et insoluble.

Antimoniate zincique. C'est une poudre cristalline, blanche, peu soluble. Lorsqu'on ajoute de l'antimoniate potassique à la dissolution d'un sel zincique neutre, il se forme un précipité qui se redissout de suite, et ne devient permanent que quand on introduit dans la liqueur un peu plus de sel potassique. Au bout de quelques heures le fond et les parois du vase se tapissent de très-petits cristaux. Quand on chauffe ce sel, il donne de l'eau et jaunit ; mais il n'offre pas ce phénomène de lumière, que présentent les antimoniates cobaltique et cuivrique. Chauffé au chalumeau sur des charbons, il n'entre pas en fusion, et ne se réduit que quand on y ajoute de l'alcali.

C. *Sulfosels de zinc.*

Sulfocarbonate zincique. Il forme un précipité d'un jaune très-pâle, presque blanc, qui, à l'état sec, est jaune, ou d'un orange pâle et demi-translucide.

Sulfocyanhydrate zincique. On l'obtient en mêlant le sulfocyanhydrate ammonique avec du sulfate zincique. Il se forme un précipité blanc qui augmente peu à peu, et paraît être un sulfocarbonate. Après quelques jours il se dépose sur les parois du vase des cristaux pyramidaux, d'un vert olive, qui, d'après Zeise, sont composés de sulfure zincique et d'acide hydrosulfocyanique.

Sulfarséniate zincique. Il se précipite sous forme d'une poudre volumineuse, d'un jaune clair, qui devient d'un beau jaune orange en se desséchant. Le sel basique présente à l'état humide une couleur beaucoup moins jaunâtre; mais, desséché, il a la même nuance que le sel neutre.

Sulfarsénite zincique. Il donne un précipité volumineux d'un jaune citron; la liqueur est incolore. Après avoir été séché, le précipité est orangé-pâle. Chauffé jusqu'au rouge dans un appareil distillatoire, il abandonne une portion du sulfide arsénieux, et laisse une substance jaune, dure et agglutinée, qui est un sel basique. A la température où le verre entre en fusion, il abandonne la dernière portion de sulfide arsénieux, et laisse un résidu de sulfure zincique.

Sulfomolybdate zincique. Il forme un précipité jaune foncé; la liqueur superstagnante est incolore.

Hypersulfomolybdate zincique. C'est un précipité rouge.

Sulfotungstate zincique. Il se conserve long-temps en dissolution, et ne se précipite qu'au bout de vingt-quatre heures, sous forme d'une poudre jaune-pâle.

Sulfotellurate trizincique. Le précipité est au premier instant d'un jaune clair, mais il se rembrunit peu à peu, et finit par prendre la couleur du sulfide tellurique.

XX. *Sels de cadmium.*

Les sels de cadmium sont en général blancs et incolores. La plupart d'entre eux se dissolvent dans l'eau et forment avec elle une dissolution incolore, ayant une saveur désagréable et métallique. Les alcalis caustiques, les carbonates alcalins et le cyanure ferroso-potassique les précipitent en blanc, le gaz sulfide hydrique et les sulfhydrates en jaune orangé. L'infusion de noix de galle ne les précipite pas. Le zinc métallique en précipite le cadmium sous la forme de feuilles qui se réunissent en dendrites; le fer au contraire ne le précipite pas.

A. *Sels haloïdes de cadmium.*

Chlorure cadmique. Il cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans, qui sont petits et transparens, se dissolvent aisément dans l'eau, et s'effleurissent à l'air sec et chaud. Le sel effleuri entre en fusion au-dessous de la chaleur rouge, et se prend, par le refroidissement, en une masse transparente, lamelleuse, cristalline, douée d'un faible éclat métallique nacré. A l'air, il reprend son eau de cristallisation et se réduit en une poudre blanche. Exposé à un feu plus vif, ce sel se sublime en paillettes brillantes, transparentes, qui tombent aussi en poussière, quand on les laisse à l'air.

Iodure cadmique. On le prépare en traitant le cadmium par l'iode, soit par la voie sèche, soit par la voie humide. Le sel se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool. Il forme de grandes tables hexagones, incolores, transparentes, qui ne s'altèrent pas à l'air, et sont douées d'un vif éclat nacré. Elles entrent facilement en fusion, et reprennent leur forme cristalline, pendant que l'eau de cristallisation se vaporise. A une température plus élevée, le sel se décompose en iode et en cadmium métallique.

Fluorure cadmique. Il est peu soluble dans l'eau,

mais il s'y dissout mieux quand elle est acide. En évaporant la dissolution, le sel donne une croûte irrégulière qui s'attache au vase.

Fluorure silicico-cadmique. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise, après l'évaporation, en longs prismes incolores, qui s'effleurissent à l'aide de la chaleur; le sel effleuri conserve sa forme cristalline, mais se réduit en poussière pour peu qu'on y touche.

B. *Oxisels de cadmium.*

Sulfate cadmique. Il cristallise en grands prismes rectangulaires et transparens, qui ressemblent beaucoup au vitriol de zinc. Il se dissout facilement dans l'eau, et la dissolution s'effleurit fortement à l'air. Exposé à l'action de la chaleur, il perd son eau de cristallisation, sans subir la fusion aqueuse. On peut le chauffer jusqu'au rouge naissant sans qu'il se décompose; mais, à une température plus élevée, il abandonne une partie de son acide et forme un soussel qui se dissout difficilement dans l'eau, et cristallise en paillettes. Le sel neutre contient 25 $\frac{1}{2}$ pour 100 d'eau, dont l'oxigène est quadruple de celui de la base.

Hyposulfate cadmique. On l'obtient en dissolvant le carbonate dans de l'acide hyposulfurique, et livrant la dissolution à l'évaporation spontanée; il prend alors la forme d'une croûte saline, imparfaitement cristalline, dont la saveur est très-astringente, et qui se liquéfie rapidement à l'air humide.

Nitrate cadmique. Il cristallise en aiguilles qui se groupent en rayons et attirent l'humidité de l'air. Les cristaux contiennent 22 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est quadruple de celui de la base.

Phosphate cadmique. C'est une poudre blanche, insoluble, qui se fond, au rouge naissant, en un corps vitreux, transparent.

Phosphite cadmique. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche. Chauffé au rouge, il n'offre aucun phé-

nomène de lumière, se transforme en phosphate, et donne un peu de cadmium réduit.

Hypophosphite cadmique. Il est très-soluble et se dépose en petits cristaux de forme confuse.

Carbonate cadmique. Il est blanc, pulvérulent, insoluble, ne contient point d'eau, et abandonne facilement l'acide carbonique quand on le chauffe jusqu'au rouge. Dans ce sel l'oxigène de l'acide est double de celui de la base.

Oxalate cadmique. C'est une poudre blanche, insoluble même dans un excès d'acide oxalique.

Borate cadmique. Il forme une poudre blanche peu soluble dans l'eau.

Acétate cadmique. Il cristallise ordinairement en aiguilles fines, groupées en étoiles, qui se dissolvent facilement dans l'eau, et ne s'altèrent pas à l'air.

Tartrate cadmique. Il est peu soluble, et cristallise en petites aiguilles lanugineuses au toucher.

Citrate cadmique. Il est très-peu soluble dans l'eau et forme une poudre blanche cristalline.

C. *Sulfosels de cadmium.*

Sulfocarbonate cadmique. C'est un précipité d'un beau jaune-citron, qui se dissout dans l'eau, puisque la liqueur est jaune, même quand elle contient un excès d'oxisel cadmique.

Sulfarséniate cadmique. Il forme un précipité jaune clair.

Sulfarsénite cadmique. Il forme un précipité jaune pâle, qui devient d'un beau jaune orange en se desséchant. Il fond à demi par l'action de la chaleur, et abandonne dans la distillation une partie de son sulfide arsénieux; après quoi il reste une substance grise, boursouflée, douée de l'éclat métallique, qui donne une poudre d'un jaune foncé, et qui, contenant à la fois de l'arsenic et du soufre, doit être considérée comme une combinaison basique.

Sulfomolybdate cadmique. Il donne un précipité brun foncé, dont la couleur ne se rembrunit point par la dessiccation. La liqueur est incolore.

Sulfotungstate cadmique. Il se précipite instantanément, sous forme d'une poudre d'un beau jaune citron.

Sulfotellurate tricadmique. Il se précipite à l'état de poudre jaune, qui peu à peu devient d'un brun foncé.

XXI. *Sels de plomb.*

Le plomb ne forme qu'une série de sels parmi lesquels ceux qui se dissolvent dans l'eau sont incolores et d'une saveur sucrée, astringente. Leurs dissolutions sont précipitées en blanc par les sulfates et le cyanure ferroso-potassique, et en noir par le gaz sulfide hydrique et les sulfhydrates. Les sels de plomb sont en général très-sensibles à la réaction du gaz sulfide hydrique, ainsi que nous l'avons déja dit dans le deuxième volume (pag. 202). L'étain et le zinc précipitent le plomb à l'état métallique de ses dissolutions.

A. *Sels haloïdes de plomb.*

Chlorure plombique. L'acide hydrochlorique ne dissout pas le plomb métallique, et l'attaque à peine quand on le fait bouillir avec lui; mais il se combine facilement avec l'oxide plombique, pour former un sel peu soluble dans l'eau, qui exige pour se dissoudre 30 parties d'eau froide et 22 parties d'eau bouillante. Pendant le refroidissement de la dissolution le sel cristallise en petits prismes ou en longues aiguilles aplaties, qui ne contiennent point d'eau combinée. D'après les essais de Faraday, le chlorure plombique n'absorbe pas le gaz ammoniaque. Il est plus soluble dans une eau acide. L'alcool et l'eau-de-vie ne le dissolvent pas. Chauffé en vases clos, il entre en fusion sans se décomposer, et se prend, par le refroidissement, en une masse blanche, qui a reçu le nom de plomb corné parce qu'elle présente quelque ressemblance avec de la corne; quand

on le chauffe à l'air libre, il répand des fumées épaisses, se vaporise en partie et laisse un résidu jaune, qui contient un excès de base.

Le chlorure plombique se combine en plusieurs proportions avec l'oxide plombique d'où résultent des sels basiques dans lesquels l'oxide plombique contient deux, trois et sept fois autant de plomb que le chlorure.

1° *Chlorure plombique bibasique.* On trouve ce sel sous forme d'un minéral cristallisé, incolore, près de Mendipp en Sommersetshire en Angleterre. Il est très-fusible et se dissout facilement dans les acides.

2° *Chlorure plombique tribasique.* On l'obtient en dissolvant le sel neutre dans l'eau bouillante et le précipitant par l'ammoniaque caustique. C'est une poudre blanche, insoluble, qui se forme toujours quand on mêle des soussels plombiques avec des liquides contenant des chlorures métalliques. Il contient 7 pour cent d'eau, qu'il abandonne à la chaleur rouge en prenant une couleur jaune pâle. Au rouge vif, il se fond en une masse jaune pâle.

Chlorure plombique surbasique. On l'obtient en faisant fondre, à l'aide de la chaleur, un mélange de dix parties d'oxide plombique pur et d'une de sel ammoniac pur. Le chlore se combine avec le plomb, le chlorure plombique avec l'oxide, et l'hydrogène de l'ammoniaque décomposée réduit une portion de l'oxide plombique à l'état de plomb, qui se dépose au fond. La masse fondue, étant refroidie lentement, forme des cristaux cubiques. La masse figée a une texture lamelleuse, cristalline, et quand on s'est servi d'oxide plombique pur, elle présente une couleur jaune très-riche, qui est employée en peinture et connue dans le commerce sous le nom de *jaune de Cassel.* Ce composé a été découvert par Turner, qui l'obtint en faisant digérer l'oxide plombique avec la moitié de son poids de sel marin, réduit en bouillie avec de l'eau. Dans cette opération, l'oxide plombique se gonfle en une poudre blanche, et une partie de la soude passe à l'état caustique,

On décante la liqueur alcaline, qui contient en dissolution un peu de plomb, on lave le sel basique, on le sèche et on le fait fondre. Il perd, par la fusion, son eau combinée et devient jaune. Selon Vauquelin, il suffit, pour obtenir ce composé, d'employer une partie de sel marin sur sept parties d'oxide plombique. L'acide nitrique dissout la base en excès, et transforme le soussel en sel neutre. La potasse caustique le dissout sans résidu.

Le chlorure plombique, combiné avec le *phosphate plombique*, forme un minéral qu'on trouve dans la nature sous forme de prismes hexaëdres et que l'on a regardé pendant long-temps comme du phosphate plombique neutre, jusqu'au moment où Wöhler fit voir qu'il était composé de chlorure plombique et d'une quantité de phosphate sesquiplombique contenant 9 fois autant de plomb que le chlorure.

Le chlorure plombique et le *phosphite plombique* forment aussi un sel double, que l'on obtient en précipitant un sel plombique par le chloride phosphoreux saturé d'alcali. L'eau bouillante décompose ce sel et dissout le chlorure plombique.

Chlorure et carbonate plombiques. On obtient ce sel double en faisant digérer du chlorure plombique en dissolution aqueuse, avec du carbonate plombique, opération pendant laquelle la dissolution abandonne tout le plomb. On fait bouillir la masse insoluble avec de nouvelles quantités de chlorure plombique dissous, jusqu'à ce que la dissolution conserve le chlorure plombique qu'elle contient. La combinaison est insoluble, se fond aisément et ne tarde pas à entrer en ébullition, en dégageant de l'acide carbonique. Dans ce sel, le chlorure et le carbonate contiennent la même quantité de plomb. On l'a trouvé à l'état cristallisé, près de Matlock en Angleterre.

Bromure plombique. Il se dissout difficilement dans l'eau, et se précipite quand on le prépare par double décomposition, sous forme d'une poudre blanche, cristalline. Exposé à l'action de la chaleur, il se fond en

un liquide rouge, qui prend, en se solidifiant, une belle couleur jaune.

Iodure plombique. Il forme une poudre d'un beau jaune citron, qui est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans la potasse caustique. Il se dissout en jaune dans l'eau bouillante et cristallise, par le refroidissement de la liqueur, en paillettes brillantes d'un jaune d'or. Il se dissout aussi en petite quantité dans l'eau froide, mais la dissolution est incolore. Lorsqu'on y ajoute de l'iodure potassique ou ammonique, il se précipite un sel double sous forme de paillettes jaunes, dans lequel les deux bases contiennent la même quantité d'iode. Pour en obtenir une quantité plus grande, il suffit d'agiter le sel plombique avec une dissolution étendue d'iodure potassique. Si la dissolution de ce dernier est concentrée, et qu'on en mette un excès, l'iodure plombique se convertit, au bout de quelque temps, en cristaux octaëdriques, dans lesquels le sel plombique est combiné avec deux fois autant d'iodure potassique que dans le premier sel double. Les deux sels sont décomposés par l'eau qui s'empare de l'iodure potassique.

Fluorure plombique. 1° *Fluorure neutre.* Il est très-peu soluble, et ne se dissout pas même dans de l'eau contenant de l'acide hydrofluorique. Il forme une poudre blanche, non cristalline, qu'on obtient à l'état de pureté, en précipitant l'acétate plombique par l'acide hydrofluorique, ou en décomposant le carbonate plombique par le même acide. Il se dissout dans les acides nitrique et hydrochlorique, qui le décomposent quand on évapore la dissolution.

2° *Fluorure basique.* On l'obtient en traitant le sel neutre par l'ammoniaque caustique, ou en faisant fondre un fluorure avec de l'oxide plombique. Il est beaucoup plus soluble que le sel neutre, et a une saveur astringente. Exposée à l'air, la dissolution attire de l'acide carbonique et dépose du carbonate plombique, mêlé, ou peut-être combiné avec du fluorure plombique.

Chlorofluorure plombique. Ce sel double prend

naissance quand on précipite une dissolution de chlorure plombique par du fluorure sodique, ou qu'on mêle de l'acétate plombique avec une dissolution mixte de deux parties de fluorure sodique et de trois parties de sel marin. Le sel double est légèrement soluble dans l'eau; de là vient qu'en le lavant pendant long-temps, sa quantité diminue peu à peu; mais dans ce cas le rapport entre ses parties constituantes ne change pas, comme il en arrive au sel barytique correspondant. Il est soluble dans l'acide nitrique, et fond à une température élevée.

Fluorure borico-plombique. On obtient ce sel en ajoutant du carbonate plombique à de l'acide hydrofluoborique, jusqu'à ce qu'on voie paraître un précipité. La dissolution évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, dépose de longs cristaux prismatiques. Par l'évaporation spontanée, le sel cristallise avec une extrême lenteur en prismes ou en tables quadrilatères, qui ressemblent au sel barytique. Les cristaux ont une saveur douce, avec un arrière-goût acidule et astringent. L'eau et l'alcool font subir à ce sel une décomposition partielle : il se forme une dissolution acide, et il reste une poudre blanche.

Fluorure silicico-plombique. Ce sel est très-soluble et se dessèche en une masse gommeuse qui se redissout complètement; il a une saveur sucrée, comme les sels plombiques en général.

Fluorure titanico-plombique. Il se dissout facilement dans l'eau, et se dépose, pendant l'évaporation, en petits cristaux incolores, qui ont une saveur acidule, avec un arrière-goût doux et astringent, et se dissolvent dans l'eau sans résidu.

Cyanure plombique. Il se précipite sous forme d'une poudre insoluble. Soumis à la distillation, il se décompose, donne du gaz nitrogène et laisse du carbure de plomb, qui est pyrophorique quand il n'a pas été calciné trop fortement. Le cyanure plombique ne paraît pas former des cyanures doubles, comme le cya-

nure de fer ; il se comporte au contraire comme les cyanures des métaux plus électropositifs, et se combine comme le cyanure potassique, avec les cyanures de fer, de nickel, de cobalt, d'or, etc. En décrivant les cyanures de fer, j'ai parlé des combinaisons qu'il produit avec le cyanure ferreux et le cyanure ferrique.

Sulfocyanure plombique. Quand on mêle une dissolution d'acétate plombique avec une dissolution de sulfocyanure potassique, il ne se forme point de précipité ; après un certain laps de temps, qui est très-court quand on a eu soin de remuer fortement la liqueur, on voit paraître dans celle-ci une foule de cristaux jaunes et brillans, dont le volume va en augmentant. Ils sont à peine solubles dans l'eau froide, perdent leur éclat par un lavage prolongé, et se décomposent quand on les traite par l'eau bouillante, qui devient acide et laisse une poudre jaune tout-à-fait insoluble. Le sulfocyanure plombique ne contient point d'eau de cristallisation. C'est à tort qu'on avait annoncé que ce sel était très-soluble et presque déliquescent.

Si l'on verse un peu d'ammoniaque dans le mélange d'acétate plombique et de sulfocyanure potassique, on obtient un précipité blanc, caséeux, qui est du sulfocyanure plombique avec excès de base. D'après l'analyse de Liebig, ce sel basique est composé de 59,12 de sulfocyanure plombique, et 40,876 d'oxide plombique, qui contiennent la même quantité de plomb. Lorsqu'on précipite l'acétate triplombique par le sulfocyanure potassique, il se forme un sel qui est encore plus basique que le précédent, auquel il ressemble extérieurement.

B. *Oxisels de plomb.*

Sulfate plombique. On le rencontre à l'état cristallisé dans le règne minéral. Pour l'obtenir il suffit de verser de l'acide sulfurique ou un sulfate dans la dissolution d'un sel plombique. C'est une poudre blanche, pesante, insoluble dans l'eau. Cependant son insolubilité n'est pas complète, et les sels plombiques, même mis en ex-

cès, ne précipitent jamais tout l'acide sulfurique contenu dans une liqueur. Ce sel ne contient point d'eau combinée. Il supporte sans altération la chaleur rouge. Le charbon le réduit à l'état de sulfure. L'acide nitrique le dissout en petite quantité, et l'acide hydrochlorique concentré le décompose en partie. L'acide sulfurique exerce sur le plomb une action dissolvante si faible, que non-seulement on peut le faire bouillir à l'état concentré avec du plomb, sans que ce dernier en soit beaucoup attaqué, mais qu'il dépouille même l'acide nitrique en grande partie de sa faculté dissolvante, si bien qu'un mélange des deux acides concentrés, mis en digestion avec du plomb, altère peu ce métal. Le sulfate plombique est insoluble dans une liqueur contenant de l'acide sulfurique libre; mais il se dissout en assez grande quantité dans l'acide hydrochlorique concentré, surtout à l'aide de la chaleur. La liqueur dépose, en se refroidissant, des cristaux de chlorure plombique. D'après les essais de Bischof, 1 partie de sulfate plombique se dissout à la température de 12° dans 172 parties d'acide nitrique d'une pesanteur spécifique de 1,144, dans 969 parties d'une dissolution de nitrate ammonique d'une pesanteur spécifique de 1,29, et dans 47 parties d'une dissolution d'acétate ammonique d'une pesanteur spécifique de 1,036. Cette faculté dissolvante de l'acétate ammonique peut devenir utile dans l'analyse, lorsqu'il s'agit de séparer le sulfate plombique d'autres corps précipités. D'après les expériences de Berthier, 2 parties de sulfate plombique et 1 de sulfate sodique se fondent par l'action de la chaleur, en un liquide transparent, qui est opaque et non cristallin, après le refroidissement.

Hyposulfate plombique. 1° *Sel neutre.* Le meilleur moyen de l'obtenir est, d'après Heeren, de dissoudre du carbonate plombique dans l'acide hyposulfurique. Pendant l'évaporation spontanée, le sel se dépose en grands cristaux qui sont inaltérables à l'air, se dissolvent facilement dans l'eau, et contiennent 16,38 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est quadruple de celui de l'oxide plombique.

2° *Soussel.* Quand on mêle une dissolution du sel neutre avec une quantité d'ammoniaque insuffisante pour précipiter tout le plomb, on obtient un précipité qui est composé de petits cristaux confus, capillaires, et consiste, suivant Heeren, en hyposulfate biplombique. Lorsqu'on verse de l'ammoniaque sur ce précipité, il se transforme en une poudre fine, qui est un soussel différent du précédent. Ces deux sels sont solubles dans l'eau, mais le premier l'est plus que le second; ils réagissent à la manière des alcalis, attirent l'acide carbonique de l'air, et contiennent de l'eau de cristallisation.

Sulfite plombique. Il est insoluble. Quand on le chauffe jusqu'au rouge, il se transforme en un mélange de sulfate plombique et de sulfure de plomb. L'acide nitrique concentré le convertit en sulfate plombique. L'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique en dégagent de l'acide sulfureux.

Hyposulfite plombique. On l'obtient, d'après Herschel, en versant goutte à goutte une dissolution d'un sel plombique dans une dissolution d'hyposulfite potassique. Le précipité se redissout d'abord, mais finit par devenir permanent. Le sel sec se présente sous la forme d'une poudre farineuse, blanche, qui exige 32,66 parties d'eau, pour se dissoudre. Chauffé jusque près de 100°, il devient noir, et à une température plus élevée il prend feu, et brûle comme de l'amadou, même après avoir été retiré du feu. En distillation, il donne du gaz acide sulfureux, et se transforme en un mélange de sulfure de plomb avec une petite quantité de sulfate plombique.

Nitrate plombique. On prépare ce sel en dissolvant le plomb dans l'acide nitrique, et évaporant la dissolution jusqu'au point de cristallisation. Il cristallise en octaëdres réguliers, qui sont tantôt transparens, tantôt blancs et opaques. Il se dissout dans sept parties et demie d'eau froide, et dans une quantité d'eau bouillante bien moindre; l'alcool ne le dissout pas. Les

cristaux de ce sel pétillent quand on les jette dans le feu; mais ils ne contiennent point d'eau combinée. Chauffé jusqu'au rouge, ce sel entre en fusion, se décompose en même temps et donne du gaz oxigène et du gaz acide nitreux, en laissant à la fin de l'oxide jaune. Si l'on verse de l'ammoniaque caustique dans une dissolution de nitrate plombique, avec la précaution de ne pas précipiter tout le plomb, on obtient une poudre blanche, peu soluble dans l'eau, et douée d'une saveur purement astringente. Cette poudre est du *nitrate biplombique*, et l'acide y est combiné avec deux fois autant de base que dans le sel neutre. On peut obtenir le même sel en faisant bouillir une dissolution étendue du sel neutre avec de l'oxide plombique en poudre fine. Ce soussel est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout mieux dans l'eau bouillante. La dissolution, lentement évaporée, donne de petits grains cristallins et opaques, qui décrépitent avec une force extraordinaire quand on les chauffe. Ils ne contiennent point d'eau combinée.

Nitrate triplombique. On l'obtient en précipitant le nitrate plombique par l'ammoniaque en très-léger excès, ou en versant du nitrate plombique dans la liqueur, pour enlever l'excès d'ammoniaque, de manière qu'après une courte digestion la liqueur ne répande plus d'odeur d'ammoniaque, mais produise encore des fumées par l'approche d'un bouchon trempé dans de l'acide hydrochlorique. C'est une poudre blanche, qui se dissout en petite quantité dans l'eau pure, mais est précipitée de la dissolution par des sels qui n'altèrent pas sa composition. Chauffé, il abandonne 3 $\frac{1}{2}$ pour cent de son poids d'eau et devient jaune, mais reprend sa couleur blanche en se refroidissant; à une légère chaleur rouge, il donne 83 pour cent d'oxide plombique, qui est d'un jaune citron et pulvérulent. Ainsi l'oxide plombique contient dans ce sel deux fois autant d'oxigène que l'eau.

Nitrate seplombique. Il se forme quand on fait digérer le nitrate plombique avec un excès d'ammoniaque.

Dans ce sel l'acide sature six fois autant de base que dans le sel neutre; quelque grand que soit l'excès d'ammoniaque, la décomposition ne s'étend pas plus loin, et le sel se maintient à ce point de saturation. Il se présente sous forme d'une poudre d'un blanc de neige, presque insoluble, qui fait naître sur la langue un sentiment d'astringence. Dans la distillation, il donne d'abord 1,85 pour cent d'eau, devient jaune et reste tel après le refroidissement; chauffé jusqu'au rouge, il laisse 90,8 pour cent d'oxide plombique d'une belle couleur jaune-citron. Dans ce sel l'oxigène de l'eau est le quart de celui de la base. La composition de ce sel est remarquable, en ce qu'elle paraît donner des indices sur la composition de l'acide nitrique. Nous avons vu à l'article de l'acide nitrique et à celui de l'ammoniaque, que quelques circonstances font présumer, que le nitrogène est composé de volumes égaux d'oxigène et d'un radical inconnu, hypothétique, auquel nous avons donné le nom de *nitricum*. L'acide nitrique est donc composé, ou de nitrogène et d'oxigène, ou de nitricum et d'oxigène. Dans le premier cas, sa capacité de saturation, dans les sels neutres, est égale au cinquième de la quantité d'oxigène qu'il contient, dans le second elle est égale au sixième. Mais, dans les sels qui viennent d'être décrits, les quantités de base sont à celles d'acide, comme 1, 2, 3 et 6, et je n'ai pu obtenir des soussels correspondans aux nombres 4 et 5, qui manquent. En admettant la première idée sur la composition de l'acide nitrique, l'oxigène de cet acide est un multiple par 5, 2 $\frac{1}{2}$, 1 $\frac{2}{3}$ de celui de la base, et dans le sel surbasique, la base contient 1 $\frac{1}{5}$ autant d'oxigène que l'acide. Si, au contraire, d'après la dernière idée, la capacité de saturation de l'acide dans le sel neutre est égale au sixième de la quantité d'oxigène qu'il contient, l'oxigène de l'acide est un multiple par 6, 3, 2 de celui de la base, et dans le sel surbasique l'acide et l'oxide contiennent la même quantité d'oxigène. Ces derniers rapports s'accordent avec ceux qu'offrent les sels des autres

acides, tandis que les rapports qu'on trouve, en adoptant la première idée, ne possèdent pas de correspondans, si ce n'est parmi les phosphates et les arséniates, qui cependant ne présentent aucun rapport analogue à celui du nitrate surbasique.

Nitrite plombique. On en connaît trois degrés de saturation, dans lesquels les quantités de base sont, entre elles, comme les nombres 1, 2 et 4. Quand on fait bouillir une dissolution de 100 parties de nitrate plombique avec 78 parties de plomb en feuilles minces, le plomb est dissous, et il se dégage une petite quantité de gaz oxide nitrique. La dissolution du métal étant achevée, on a une liqueur jaune qui donne, en se refroidissant, des paillettes cristallines, brillantes, d'un jaune d'or, qui sont du *nitrite biplombique.* Ce sel réagit à la manière des alcalis et se dissout difficilement dans l'eau froide; la dissolution est trouble quand l'eau contient de l'air ou de l'acide carbonique. Les acides concentrés en dégagent de l'acide nitreux sous forme d'une vapeur épaisse, d'un rouge foncé. A une température élevée il se décompose, sans entrer en fusion, et donne de l'acide nitreux, soit en vapeurs, soit à l'état liquide, c'est-à-dire aqueux. Ce sel a été découvert par Proust, qui attribue sa formation à la réduction de l'oxide plombique à un moindre degré d'oxidation. En dissolvant 100 parties de ce sel dans de l'eau à 75°, et mêlant la dissolution avec 35 parties d'acide sulfurique concentré, préalablement étendu de 4 parties d'eau, la moitié de l'oxide plombique est saturée par l'acide et l'on obtient une dissolution jaune-foncé de *nitrite plombique neutre.* On peut aussi préparer ce sel en délayant le soussel, à l'état de poudre fine, dans de l'eau tiède, et faisant passer un courant de gaz acide carbonique à travers le mélange, jusqu'à ce que la base excédante soit saturée par l'acide carbonique. La dissolution jaune ainsi obtenue, est évaporée dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique; le sel se dépose alors en cristaux d'un jaune foncé, dont la forme a beau-

coup d'analogie avec celle du nitrate plombique. Ils contiennent 5 $\frac{2}{3}$ pour cent d'eau. Ce sel est plus soluble que le nitrate ; en évaporant la dissolution à l'air libre, l'acide absorbe de l'oxigène, et il se forme du nitrate plombique. Lorsqu'on chauffe la dissolution au-dessus de 80°, elle donne, comme tous les nitrites, du gaz oxide nitrique, et on obtient du sousnitrate plombique. Chauffé dans une cornue, le sel sec se fond en un liquide brun, opaque, entre en ébullition et se décompose, mais se maintient long-temps à l'état liquide; il reste à la fin de l'oxide plombique aggloméré.

Nitrite quadriplombique. On l'obtient en dissolvant une partie de nitrate plombique dans 50 parties d'eau et faisant bouillir la dissolution avec 1 $\frac{1}{2}$ partie de plomb en feuilles minces, dans un ballon à long col, tant qu'il se dissout du plomb. Pendant le refroidissement de la liqueur, le sel cristallise en petites paillettes d'un rouge brique, qui se réunissent souvent en groupes de forme demi-globulaire. Quand la dissolution est trop concentrée, le sel ne reste pas dissous, mais se dépose sur le plomb pendant qu'on fait bouillir la liqueur; dans ce cas, sa couleur est plus pâle, quoique sa composition soit la même. Il se dissout très-difficilement dans l'eau froide, réagit fortement à la manière des alcalis, et ne s'altère pas à l'air. A une température élevée, il abandonne, d'abord 1,88 pour cent d'eau, puis son acide, et laisse à la fin de l'oxide plombique, qui a conservé la forme du sel soumis à la calcination. L'acide y est combiné avec quatre fois autant de base que dans le sel neutre. Les nitrites présentent, relativement à l'hypothèse sur la composition de l'acide nitrique, les mêmes particularités que les nitrates. Si le nitrogène est nn corps simple, l'oxigène de l'acide nitreux est, dans les deux premiers sels, trois fois et une fois et demie celui de la base, et dans le sel surbasique, l'oxigène de la base s'élève à une fois et un tiers de celui de l'acide; on ne voit pas pourquoi la base ne se multiplie pas d'après la loi que suivent les autres sels dans lesquels les acides contiennent trois fois autant d'oxigène

que la base. Si, au contraire, on considère le nitrogène comme un corps composé, l'acide contenu dans les deux premiers sels renferme quatre et deux fois autant d'oxigène que la base, et dans le dernier la quantité d'oxigène de la base est égale à celle de l'acide.

Avant de quitter les nitrites de plomb, je vais dire quelques mots sur le procédé qu'on emploie pour les préparer, et qui est beaucoup plus compliqué qu'on ne pense au premier abord. J'ai dit que, pendant la préparation de ces sels, il se dégageait une petite quantité de gaz oxide nitrique; la formation de ce dernier ne peut provenir de l'action du plomb sur l'acide du nitrate, puisque cet acide doit être réduit à l'état d'acide nitreux. En effet, elle dépend d'une autre cause, savoir de la décomposition du nitrite qui s'est formé, et qui est transformé, par l'ébullition, en nitrate, avec dégagement de gaz oxide nitrique, ainsi que je l'ai dit en exposant les propriétés générales des nitrites (page 346, tome III). L'action du plomb sur ces sels commence à s'exercer entre 50° et 55°; mais en tenant la dissolution du nitrate dans laquelle on a introduit le plomb, à une température de 69° à 78°, le plomb se dissout plus promptement et la liqueur devient jaune, sans qu'il se dégage un gaz; le dégagement de gaz oxide nitrique ne commence que quand la liqueur est arrivée à une température de 80° et plus. La décomposition du nitrate plombique présente trois périodes. Dans la première, il se forme d'abord du sousnitrate plombique et du nitrite neutre, et l'action reste la même jusqu'à ce que le sel se soit combiné avec une quantité de plomb double de celle qu'il contenait; la liqueur dépose, pendant le refroidissement, un mélange de sousnitrate et de sousnitrite plombiques. La seconde période dure jusqu'à ce que la liqueur ait dissous une fois et un quart autant de plomb qu'elle en contenait, c'est-à-dire 78 pour cent du poids du sel; à cette époque tout le sousnitrate plombique est converti en sousnitrite triplombique. En laissant refroidir la liqueur, elle dépose un mélange de ce sel avec le premier sous-

nitrite dans une proportion telle, qu'un tiers de l'acide nitrique se trouve à l'état non décomposé dans le sous-nitrate, tandis que deux tiers, transformés en acide nitreux, entrent dans la composition du sousnitrite. Dans la dernière période, le nitrite commence à devenir surbasique, d'abord par la décomposition du nitrate, puis par la décomposition d'une certaine quantité de l'acide nitreux du premier sousnitrite, d'où résulte, vers la fin de l'opération, un dégagement de gaz oxide nitrique, par suite de l'oxidation du plomb. Quand la totalité de l'acide nitreux est convertie en sel surbasique, 100 parties de nitrate plombique ont dissous 137 $\frac{1}{2}$ de plomb, ou 2 fois $\frac{1}{3}$ autant que le nitrate en contenait auparavant. Il est cependant difficile de dissoudre cette quantité entière; on arrive facilement au point où 130 parties se trouvent dissoutes, mais il faut faire bouillir la liqueur pendant long-temps pour dissoudre 135 parties, et il reste constamment dans la dissolution, une petite portion non-décomposée du premier sel basique, tant parce que la dernière portion se trouve étendue que parce que le liquide est alors saturé du sel surbasique déja formé.

Phosphate plombique. Il forme une poudre blanche, insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide nitrique, dans la potasse et dans la soude caustiques. A une température élevée, il entre en fusion et cristallise pendant le refroidissement. Un grain de ce sel, fondu au chalumeau, produit, au moment de la solidification, des cristaux dont les facettes sont ordinairement grandes et bien prononcées ; à l'instant où le globule se fige, il redevient incandescent. Il est très-difficile de décomposer ce sel par le charbon en poudre, même à l'aide d'une haute température ; on obtient du phosphore et il reste du plomb. Le phosphate plombique forme facilement un sel double avec le nitrate; il ne faut donc pas précipiter le phosphate plombique d'une dissolution de nitrate, mais employer pour cette opération le chlorure plombique, ou verser le nitrate plombique dans la dissolution du phosphate.

Sub-phosphate plombique. On l'obtient en versant une dissolution bouillante de chlorure plombique dans une dissolution de biphosphate sodique. Le précipité est blanc, pulvérulent et indécomposable par le lavage à l'eau bouillante. L'acide y est combiné avec $\frac{3}{4}$ de la quantité de base qui entre dans la composition du sel neutre.

Phosphate sesquiplombique. On l'obtient en faisant digérer avec de l'ammoniaque le sel neutre encore humide, ou bien en versant de l'acétate plombique dans un phosphate neutre; dans ce dernier cas, de l'acide acétique est mis en liberté. Quand on chauffe ce sel au chalumeau sur du charbon, l'excès de base qu'il contient est réduit, et le phosphate neutre se fond en une perle.

Nitrate et phosphate plombiques. Ces deux sels forment, en se combinant, un sel double que l'on obtient en dissolvant le phosphate plombique dans l'acide nitrique, et faisant évaporer la liqueur jusqu'au point de cristallisation. L'eau décompose ce sel ; elle dissout le nitrate et laisse le phosphate. L'acide phosphorique y est combiné avec deux parties de base, l'acide nitrique avec une.

Phosphite plombique. On l'obtient en dissolvant dans l'eau le chloride phosphoreux, neutralisant la liqueur par l'ammoniaque, et la versant dans une dissolution bouillante de chlorure plombique. Le précipité volumineux qui se forme consiste en un sel double de chlorure et de phosphite plombiques; mais le chlorure se dissout dans l'eau bouillante, et en lavant le précipité jusqu'à ce qu'une petite portion du résidu, dissoute dans l'acide nitrique, ne soit plus précipitée par le nitrate argentique, le phosphite reste pur. Il est blanc et contient 3 $\frac{1}{4}$ pour 100 d'eau, dont l'oxigène est égal à la moitié de celui contenu dans l'oxide plombique. En distillation, il donne du gaz phosphure pentahydrique, et laisse un mélange de phosphates plombique et sesquiplombique. L'acide nitrique le dissout à froid, sans que l'acide phosphoreux soit transformé en acide phospho-

rique. L'ammoniaque dissout une partie de l'acide phosphoreux, et laisse un *soussel* dans lequel l'acide paraît être combiné avec trois fois autant de base que dans le sel neutre.

Hypophosphite plombique. Il cristallise en lamelles, se dissout lentement dans l'eau, et n'est pas dissous par l'alcool. On peut le précipiter complètement en paillettes nacrées, en versant de l'alcool dans sa dissolution aqueuse. Il se combine avec l'oxide plombique, et forme avec lui un soussel soluble dans l'eau qui réagit à la manière des alcalis, et qui ne tarde pas à se déposer de la dissolutiou sous forme d'une poudre cristalline, semblable à du sable. A l'aide de la chaleur, l'acide hypophosphoreux réduit l'oxide plombique. L'ammoniaque décompose ce sel de telle manière qu'il reste de l'hydrate plombique en non-solution, et qu'une partie du sel se dissout pour former avec l'alcali un sel double, d'où l'ammoniaque se dégage par l'évaporation, en déposant de *l'hypophosphite seplombique.*

Chlorate plombique. On l'obtient en dissolvant l'oxide plombique dans l'acide chlorique. Il est plus soluble que le chlorure plombique; la dissolution cristallise en paillettes brillantes, après avoir été évaporée. Quand on fait arriver du chlore dans un mélange d'oxide plombique et d'eau, il se forme du chlorure plombique et du suroxide de plomb, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Chlorite plombique. On le prépare en neutralisant le souschlorite calcique par l'acide nitrique, et mêlant la liqueur avec du nitrate plombique : il se précipite du chlorure plombique, et le chlorite reste en dissolution. Il détruit les couleurs végétales; sa saveur est purement douce, comme celle des autres sels plombiques. Mais ce sel commence bientôt à se décomposer : l'oxide plombique se précipite à l'état de suroxide, tandis que l'acide chloreux est réduit à l'état de chlore, qui devient libre.

Bromate plombique. On sait qu'il est soluble, mais ses autres propriétés ne sont pas connues.

Iodate plombique. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, soluble dans un excès d'acide.

Carbonate plombique. On le rencontre dans la nature sous forme de cristaux blancs et transparens, qui ont reçu le nom de *plomb carbonaté.* On le prépare en grand, et on le connaît dans le commerce sous le nom de *blanc de plomb.* On l'obtient, soit en précipitant un sel de plomb par un carbonate alcalin, soit en exposant du plomb à l'action des vapeurs de vinaigre, favorisée par une température de 45°. Cette dernière méthode est exécutée en grand, et le carbonate ainsi obtenu revient moins cher que celui précipité par un alcali, et couvre mieux quand on l'emploie comme couleur. Voici quelle est la manière d'opérer : on verse du vinaigre dans un pot de terre ; à deux pouces au-dessus du vinaigre, on place sur un support en bois des lames de plomb roulées sur elles-mêmes, et ayant 6 pieds de longueur, 6 pouces de largeur et environ $\frac{1}{10}$ de pouce d'épaisseur ; le plomb est roulé de telle manière que les tours du rouleau sont distans d'un quart de pouce environ les uns des autres. On place le pot dans un lit de paille hachée et humectée d'urine, ou dans une couche de tan, et on le couvre d'une feuille de plomb. Au bout d'environ quatre semaines, la surface du plomb est couverte d'une croûte de blanc de plomb, qui se détache en partie quand on déroule le plomb, et que l'on enlève totalement à l'aide d'une brosse métallique. Le résidu de plomb métallique est soumis à la même opération, et l'on continue de cette manière jusqu'à ce que le tout soit converti en carbonate. Le blanc de plomb ainsi obtenu, est moulu et soumis à la lévigation. Pour avoir une couleur pure, il est urgent d'employer des lames de plomb qui soient assez minces pour être corrodées dans toute leur épaisseur, sans quoi la couleur est salie par du métal non attaqué, qui se mêle sous forme d'une croûte grise à la couche intérieure de blanc de plomb. On sait par expérience que quand la température ne s'élève pas à 35°, le blanc de plomb est toujours mêlé avec du plomb métallique grisâtre, et qu'il devient jaunâtre

quand la température excède 50°. On ne sait pas encore bien, comment agit le vinaigre. Dans ces derniers temps on s'est assuré, par des essais faits en grand, que le blanc de plomb est d'autant plus beau, que l'air était mieux exclu. On a donc lieu de présumer que le vinaigre fournit à la fois l'oxigène et l'acide carbonique nécessaires à la formation du blanc de plomb ; il est probable qu'il se transforme alors dans ce liquide éthéré qu'on obtient par la distillation des acétates métalliques. La méthode qui vient d'être décrite, est généralement employée en Hollande; c'est pour cette raison qu'on a donné le nom de blanc de plomb de Hollande au produit ainsi obtenu. Il n'est jamais parfaitement blanc, parce que la putréfaction de la paille ou du tan mouillés avec de l'urine, à laquelle on doit l'élévation de température, est accompagnée de la formation d'une petite quantité de gaz sulfide hydrique, dont le soufre s'unit au plomb. Souvent on mêle le blanc de plomb avec de la craie, ou avec du sulfate barytique réduit en poudre fine. En Angleterre on prépare du blanc de plomb beaucoup plus blanc, à l'aide d'un procédé tenu secret, et qui probablement ne diffère du précédent que par la manière de chauffer; le plomb qu'on emploie est coulé en forme de grille. En France et en Suède on fabrique du blanc de plomb, en faisant arriver un courant de gaz acide carbonique dans du sousacétate plombique dissous dans l'eau. L'acide carbonique est fourni par un feu de charbon. Pendant l'opération, le sousacétate se décompose en grande partie, il se précipite du carbonate plombique, et il reste dans la dissolution de l'acide acétique combiné avec très-peu d'oxide plombique. On lave le carbonate plombique, on le mout pour le rendre plus cohérent, et on le sèche dans des vases d'argile poreux, à une température peu à peu croissante. Il est d'un blanc de neige : si on le moud trop long-temps, il devient quelquefois plus dur et plus difficile à réduire en poudre fine, que le blanc de plomb de Hollande. L'acétate acide de plomb

qui reste est macéré avec de l'oxide plombique (litharge), et le soussel ainsi obtenu est décomposé derechef par l'acide carbonique. C'est Thénard qui a proposé cette méthode, et Roard qui le premier l'a exécutée en grand. D'après Klaproth, le carbonate plombique se dissout à l'aide de l'ébullition dans la potasse caustique, et la liqueur dépose, pendant le refroidissement, de petites paillettes d'un blanc argentin, que la lumière colore en gris. En évaporant la dissolution, on obtient une masse d'un brun rougeâtre, paillettée, brillante, qui, traitée par l'eau, laisse en non-dissolution une foule de paillettes brillantes, d'un rouge de cinabre. Le nitrate calcique est décomposé par le carbonate plombique, à l'aide de l'ébullition; on obtient du carbonate calcique et du nitrate plombique. Le carbonate plombique ne contient point d'eau.

Sulfate et carbonate plombiques. Ces deux sels se combinent en plusieurs proportions, et forment ainsi des sels doubles, qu'on rencontre à l'état cristallisé dans le règne minéral.

Oxalate plombique. C'est une poudre insoluble dans l'eau, qui se dissout en partie dans l'acide oxalique, et qu'on peut obtenir cristallisée en petites aiguilles. Ce sel ne contient point d'eau. Distillé en vases clos, il laisse du sousoxide de plomb; chauffé à l'air libre, il brûle et donne pour résidu de l'oxide plombique d'une belle couleur jaune-citron.

Oxalate plombico-potassique. On l'obtient en faisant digérer le bioxalate potassique avec de l'oxide plombique, ou avec du carbonate plombique. Il cristallise en petites aiguilles inaltérables à l'air.

Borate plombique. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche qui se fond, par l'action de la chaleur, en un verre incolore.

Silicate plombique. Il est facile de l'obtenir, en faisant fondre ensemble de l'oxide plombique et de l'acide silicique, ou en précipitant le fluorure silicico-plombique par l'ammoniaque. Il entre dans la composition de plusieurs espèces de verre, ainsi que dans le vernis des

faïences et des poteries. On a fait beaucoup d'essais pour obtenir un vernis exempt de plomb; mais on n'en a pas trouvé qui soit aussi fusible et aussi peu coûteux que le vernis ordinaire. Chaptal a proposé d'employer comme vernis, de la poudre de verre ordinaire. Cependant l'expérience a fait voir que le vernis ordinaire ne produit aucun effet nuisible, et qu'il est inattaquable aux corps légèrement acides, quand les objets qu'on en a recouverts ont été cuits à une température suffisamment élevée. L'oxide plombique augmente la pesanteur spécifique du verre, ainsi que son pouvoir de réfracter la lumière et de disperser les couleurs; il communique ces dernières propriétés aussi aux sels plombiques et à leurs dissolutions dans l'eau. L'oxide plombique entre en grande quantité dans la composition du verre incolore, qui a reçu le nom de *flint-glas*, et que sa réfrangibilité rend indispensable à la construction des lunettes acromatiques. Si l'on fait fondre, à la flamme d'une lampe, du verre qui contient du plomb il devient plus foncé, prend une couleur brunâtre et finit par devenir noir. Ce changement paraît provenir de la réduction de l'oxide plombique à l'état de sousoxide, et enfin à l'état de métal. La composition connue sous le nom de *pierre de ris*, et que les Chinois fabriquent, à ce qu'on dit, avec du ris, consiste en une espèce de verre formée, d'après Klaproth, de 41 parties d'oxide plombique, 39 parties d'acide silicique et 7 parties d'alumine.

Acétate plombique. Ce sel, connu dans le commerce sous le nom de *sel de saturne*, est préparé en grand dans l'Allemagne, l'Angleterre, la Hollande et en France. Il existe deux méthodes pour l'obtenir: 1° on place du plomb en lames minces dans des vases plats, qu'on remplit de vinaigre distillé, avec la précaution qu'une portion de chaque petit morceau de plomb s'élève au-dessus du vinaigre. Le plomb qui se trouve à la surface de la liqueur étant corrodé, on le tourne de manière à mettre une nouvelle partie en contact avec l'air; et quand le vinaigre est saturé d'oxide plombique, on l'é-

vapore jusqu'au point de cristallisation. Cette opération marche lentement ; mais elle a cet avantage de ne donner que du sel neutre. 2° On dissout de l'oxide plombique (litharge) dans du vinaigre distillé, ou dans du vinaigre de bois purifié, jusqu'à ce que le vinaigre soit saturé; on obtient ainsi une dissolution de soussel, qu'on mêle avec deux parties de vinaigre distillé ou de vinaigre de bois purifié, ou bien avec une quantité de vinaigre suffisante pour donnnr à la liqueur la propriété de rougir le papier de tournesol, après quoi on l'évapore jusqu'au point de cristallisation. Par un refroidissement rapide, le sel plombique cristallise en aiguilles; par un refroidissement lent, en gros prismes quadrilatères aplatis. Il a une saveur, d'abord sucrée, puis astringente, et se dissout dans l'eau et dans l'alcool. A une température élevée il entre en fusion et fond dans son eau de cristallisation. A l'air sec il s'effleurit, et après quelque temps il est en partie décomposé par l'acide carbonique de l'air, circonstance dans laquelle il se dégage de l'acide acétique Placé dans le vide au-dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique, il se réduit en poudre et perd totalement son eau de cristallisation, qui s'élève à 14 $\frac{1}{3}$ pour 100 du poids du sel. Il est décomposé par la distillation et donne une quantité considérable du liquide éthéré, qui se forme ordinairement pendant la décomposition des acétates métalliques, mais qui, dans ce cas, contient peu d'acide acétique.

Acétate triplombique. On l'obtient en dissolvant le sel neutre dans l'eau, et faisant digérer la dissolution avec de l'oxide plombique, jusqu'à ce que la liqueur exerce une réaction alcaline très-forte sur le papier réactif. On ne peut pas faire cristalliser le sel ainsi obtenu; il se dessèche en une masse saline blanche, quand on l'évapore dans un vase distillatoire ou dans le vide. Préparé avec du vinaigre non distillé, il a ordinairement une apparence gommeuse, qu'il doit aux corps étrangers dissous dans le vinaigre. Dans cet état les

pharmaciens le connaissent sous le nom d'*extrait de Saturne*. L'alcool ne le dissout pas; au contraire il le précipite de sa dissolution aqueuse concentrée. Après la dessiccation, il ne contient point d'eau combinée. Pour le dissoudre il faut se servir d'eau pure, qui a bien bouilli; car, si l'on emploie de l'eau de source ordinaire, il est décomposé par l'acide carbonique, les chlorures et les carbonates contenus dans l'eau; ces sels précipitent l'oxide plombique, tandis qu'une partie correspondante de sousacétate devient neutre. Une faible dissolution de ce sel dans l'eau, mêlée avec un peu d'esprit-de-vin, donne ce qu'on appelle l'*eau végéto-minérale*, qui porte aussi le nom d'*eau de Goulard*, d'après celui d'un médecin de Montpellier, qui le premier s'en est servi en médecine. Les dissolutions de sousacétate plombique se troublent à l'air, comme de l'eau de chaux, et peuvent servir, de même que celle-ci, pour absorber l'acide carbonique qui se trouve dans un mélange de gaz.

Acétate séplombique. On l'obtient en mêlant le sel précédent avec une quantité d'oxide plombique en poudre fine, plus grande que celle qu'il peut dissoudre. L'oxide plombique se transforme alors en une poudre blanche, volumineuse, et la liqueur perd la plus grande partie du plomb qu'elle contient; la saveur douce disparaît et se trouve remplacée par une saveur purement astringente. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau; il s'y dissout cependant à l'aide de l'ébullition, et cristallise, par le refroidissement de la liqueur, en cristaux incolores, satinés, penniformes. On obtient ce même sel en précipitant par l'ammoniaque une dissolution du sel précédent. Il contient un peu d'eau, qu'il abandonne en prenant une légère teinte rougeâtre, quand on le sèche dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique.

Tartrate plombique. C'est une poudre cristalline, insoluble, qui ne contient point d'eau, et se décompose, quand on la calcine, en donnant de l'acide carbonique, de l'eau et de l'huile de tartre qui distillent, et du carbure de plomb, qui reste dans la cornue.

Pyrotartrate plombique. Il se précipite après quelque temps en petites aiguilles.

Tartrate plombico-potassique. Il forme un sel insoluble, qui n'est décomposée, selon Thénard, ni par l'acide sulfurique, ni par les carbonates alcalins.

Citrate plombique. Il ressemble au tartrate, se dissout dans l'ammoniaque et donne, par l'évaporation, une masse jaunâtre, gommeuse, qui n'abandonne pas l'ammoniaque, quand on la place dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Malate plombique. Il est presque insoluble dans l'eau froide, mais se dissout en certaine quantité dans l'eau bouillante, et cristallise, pendant le refroidissement de la liqueur, en paillettes blanches et brillantes. Le meilleur moyen de l'obtenir est de saturer par le carbonate plombique le jus des baies de sorbier, de bien laver à l'eau froide la partie non dissoute, et de la traiter ensuite par l'eau bouillante; après le refroidissement de la liqueur le sel cristallise. Le malate plombique fond avec une telle facilité, qu'il s'agglomère avant que l'eau par laquelle on le traite soit arrivée au point d'ébullition. Il résulte de là que pour lui faire subir une seconde cristallisation, il faut le réduire en poudre fine, et l'introduire par petites portions dans l'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci en soit saturée; en opérant autrement il s'agglomère et reste au fond du vase. Il paraît contenir de l'eau et se boursoufle fortement quand on le calcine.

Le *malate plombique* forme avec le *malate ammonique* un sel double cristallisable, et avec le *malate zincique* un sel double insoluble. On obtient ce dernier en mêlant le malate zincique avec le sel de saturne.

Pyromalate plombique. Il se précipite sous forme d'une masse floconneuse, qui devient d'abord gélatineuse quand on la lave, et se réduit ensuite en aiguilles cristallines à éclat nacré.

Mucate plombique. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau. L'ammoniaque lui enlève une partie de son acide et laisse un sel basique,

mucilagineux, qui en séchant, attire l'acide carbonique de l'air.

Pyromucate plombique. Ce sel est soluble dans l'eau. Quand on évapore sa dissolution, il se rassemble, d'après Houtou-Labillardière, à la surface de la liqueur, sous forme de gouttes brunes, oléagineuses, qui deviennent, en se refroidissant, visqueuses comme du goudron, et sont, après le refroidissement complet, dures, opaques, et presque blanches. Le sel basique est presque insoluble.

Benzoate plombique. Il est légèrement soluble dans l'eau, et se dépose en cristaux lamelleux, brillans, inaltérables à l'air, qui se dissolvent dans l'alcool. Chauffé, ce sel donne 3,84 pour cent d'eau, et entre en fusion. A une température plus élevée, une partie de son acide se volatilise, et en distillation il est complètement détruit. Dans ce sel, l'oxigène de l'eau est égal à celui de l'oxide plombique. Si l'on traite le sel neutre par l'ammoniaque caustique, on obtient un soussel insoluble dans l'eau, dans lequel l'acide sature trois fois autant de base que dans le sel neutre. C'est une poudre blanche, qui ne contient point d'eau.

Gallate plombique. Il est blanc ou d'un jaune clair, pulvérulent et insoluble. Il forme un précipité volumineux, mais il devient pesant et grenu quand on chauffe la liqueur. Pour l'obtenir à l'état incolore, il faut le sécher dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Humide, il prend, de même que les autres gallates, une couleur brune, au contact de l'air. Traité par l'ammoniaque caustique, il donne un soussel insoluble, dans lequel l'acide est combiné avec trois fois autant de base que dans le sel neutre.

Formiate plombique. Il se dissout dans 36 parties d'eau froide et dans beaucoup moins d'eau bouillante. Par le refroidissement, il cristallise en longs prismes brillans. Ce sel a besoin de subir plusieurs cristallisations, pour être bien blanc. Il ne contient point d'eau combinée, et pétille fortement quand on le chauffe.

Succinate plombique. Il se précipite sous forme d'une

poudre blanche. Il ne contient point d'eau, se dissout dans un excès d'acide, et cristallise de cette dissolution en lames longues et étroites. L'acide succinique ne précipite ni le nitrate ni le chlorure plombiques, mais il précipite l'acétate. En traitant le succinate neutre par l'ammoniaque, on obtient un soussel. C'est une poudre blanche, insoluble, qui ne renferme point d'eau, et dans laquelle l'acide est saturé par trois fois autant de base que dans le sel neutre.

Cyanite plombique. On l'obtient en précipitant l'acétate plombique par le cyanite potassique. Le précipité se présente sous forme d'une poudre composée d'aiguilles déliées, et se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante. En versant de la potasse caustique sur ce sel, on obtient une poudre jaune rougeâtre, qui, chauffée en vases clos, entre en fusion, devient rouge, et donne, après le refroissement, une poudre verte dont les propriétés n'ont pas été étudiées.

Séléniate plombique. Il est blanc, pulvérulent et insoluble dans l'eau.

Sélénite plombique. Ce sel forme une poudre blanche et pesante, qui gagne promptement le fond du vase; il prend naissance, quand on mêle l'acide sélénieux avec un sel plombique dissous; l'acide sélénieux enlève de l'oxide plombique tant au nitrate qu'au chlorure plombiques. Le sélénite plombique est légèrement soluble dans l'eau; mais il ne se dissout pas dans un excès d'acide, et il ne forme point de sursel. Il entre en fusion, de même que le chlorure plombique, mais à une température plus élevée. La masse fondue est jaunâtre et transparente, mais elle redevient blanche et opaque par le refroidissement. Au rouge blanc, le sel entre en ébullition, et donne un sublimé d'acide sélénieux; au bout de quelque temps l'ébullition s'arrête. Il s'est alors formé un soussel, qui est demi-transparent après le refroidissement, et dont la cassure est à gros cristaux. Ce sel ne peut pas être obtenu en faisant agir l'ammoniaque sur le sel neutre.

Arséniate plombique. Il forme une poudre blanche,

insoluble dans l'eau, soluble dans les acides nitrique et hydrochlorique. Au rouge blanc, il se fond en un verre opaque, jaunâtre. En traitant le sel neutre par l'ammoniaque caustique on obtient un soussel pulvérulent, blanc, qui est également insoluble dans l'eau, et dans lequel l'acide est combiné avec une fois et demie autant de base que dans le sel neutre. L'affinité de l'acide arsenique pour l'oxide plombique est si grande, que quand on mêle un arséniate neutre avec de l'acétate plombique, il se forme un précipité de sousarséniate plombique, tandis qu'il reste de l'acide acétique libre dans la liqueur.

Arsénite plombique. On connaît à ce sel deux degrés de saturation. L'*arsénite neutre*, dans lequel l'acide renferme trois fois autant d'oxigène que la base, s'obtient en précipitant l'arsénite ammonique par l'acétate plombique neutre. Le *sousarsénite*, dans lequel l'acide est combiné avec deux fois autant de base que dans le sel neutre, se forme quand on opère la précipitation à l'aide du sous-acétate plombique. Ces deux sels sont blancs et pulvérulens, contiennent de l'eau combinée, et se fondent, par l'action de la chaleur, en un verre jaunâtre, qui est fortement idioélectrique.

Chromate plombique. On le trouve à l'état cristallisé dans le règne minéral; les minéralogistes lui ont donné le nom de *plomb rouge*. Il est d'un rouge de feu brillant, et les cristaux ont un pouvoir réfringent plus grand que la plupart des autres corps. Par des voies artificielles, on obtient ce sel en précipitant le nitrate plombique par le chromate potassique; il forme alors une poudre d'une belle couleur jaune foncée, dont la nuance est plus ou moins foncée, suivant que la liqueur d'où on le précipite est plus ou moins saturée. Quand elle contient un excès d'acide, le précipité est d'un jaune citron; il est d'un jaune orangé quand elle est neutre, et d'un jaune rouge ou d'un rouge de cinabre quand elle contient un excès d'alcali. La nuance varie aussi, suivant que la précipitation s'est faite à froid ou à chaud;

cependant la couleur plus foncée que le sel prend quand on opère à chaud, disparaît presque toujours pendant le refroidissement de la liqueur. Cette combinaison est peu soluble dans les acides, et se décompose facilement quand on la traite à l'état de poudre, par un mélange d'acide hydrochlorique et d'alcool; il se dégage alors de l'éther hydrochlorique et il se forme du chlorure chromique qui se dissout, tandis qu'il reste du chlorure plombique en non-solution. Le chromate plombique est totalement dissous par la potasse caustique. La belle couleur de ce sel l'a fait employer en peinture, et sous ce rapport il mérite la préférence sur toutes les autres couleurs minérales jaunes. On le connaît dans le commerce sous le nom de *jaune de chrôme*, et on en trouve de différentes nuances. Il est tantôt pur, tantôt mêlé de beaucoup de gipse, qui ne diminue pas beaucoup l'intensité de la nuance. On trouve dans le commerce, sous le nom de *cinabre vert*, une couleur verte que l'on obtient en mêlant du bleu de Prusse et du chromate plombique, tous deux récemment précipités et encore humides, et faisant sécher le mélange. On a aussi essayé de teindre des étoffes en jaune, en les imprégnant d'un sel plombique et les trempant ensuite dans une dissolution de chromate potassique. La couleur supporte assez bien l'action des acides, mais elle est décomposée par les alcalis et par le savon; cependant elle résiste mieux à l'action de ce dernier si, avant de passer l'étoffe dans la dissolution de chromate, on fixe le sel plombique en trempant l'étoffe dans une dissolution de chlorite calcique, mêlée avec un excès de chaux.

Chromate biplombique. On l'obtient en faisant bouillir le chromate plombique, récemment précipité, avec un excès de chromate potassique neutre, cas dans lequel ce dernier enlève au sel plombique la moitié de son acide et passe à l'état de bichromate. On l'obtient aussi en faisant digérer trois parties de sel neutre avec deux parties d'oxide plombique trituré et soumis à lévigation, ou bien en traitant le sel neutre par une dissolution

très-faible d'alcali caustique, ou en versant du nitrate plombique dans une dissolution de chromate potassique, mêlée avec un excès d'alcali caustique. Le précipité est d'une belle couleur rouge de cinabre; on s'en sert dans la peinture à l'huile et dans l'impression des toiles peintes. Dans ce dernier art, on fixe le sel par double décomposition, en se servant d'ailleurs d'une dissolution chaude de chromate potassique contenant de l'alcali caustique. Employé en peinture, le chromate biplombique couvre assez bien, et on peut y ajouter beaucoup de blanc de plomb sans que la couleur devienne maigre, comme cela arrive pour le cinabre.

Molybdate plombique. Il forme une poudre insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique et dans les alcalis caustiques. On le rencontre dans la nature à l'état cristallisé; les minéralogistes lui ont donné le nom de *plomb molybdaté* (Gelbbleierz). Sa forme primitive est l'octaëdre rectangulaire; mais souvent il forme des tables rectangulaires d'un jaune clair ou d'un jaune orangé. Sur des charbons ardens, il décrépite et finit par se fondre en une masse jaune.

Tungstate plombique. Il est blanc, pulvérulent et insoluble dans l'eau. On le rencontre dans la nature, quoique très-rarement, à l'état de cristaux demi-transparens, d'un jaune brunâtre, dans lesquels l'acide contient trois fois autant d'oxigène que la base, et qui sont isomorphes avec ceux du sel précédent; dans le sel, au contraire, qu'on prépare dans les laboratoires, l'oxigène de l'acide est sextuple de celui de la base.

Antimoniate plombique. Il forme un précipité blanc, caséeux, tout-à-fait insoluble dans l'eau. Chauffé, il abandonne de l'eau et jaunit; il ne fond pas, mais se réduit au chalumeau, sur du charbon, avec une légère détonation, et donne de l'antimoniure de plomb. Les acides le décomposent incomplètement, même quand il est à l'état humide. On obtient le même sel en traitant l'antimoniure de plomb par l'acide nitrique, quoique cet acide ne convertisse l'antimoine seul qu'en oxide antimonique.

Tellurate plombique. Il se présente sous forme d'un précipité blanc. Quand on le chauffe, il perd de l'eau et jaunit, puis il se fond en une masse demi-transparente. Les acides le dissolvent. Au chalumeau, sur du charbon, il se réduit avec une faible détonation, et donne du tellurure de plomb.

C. *Sulfosels de plomb.*

Le sulfure plombique est une sulfobase assez forte. Les sels qu'il forme sont insolubles, et, vus en petites couches, bruns et transparens. Ils se tassent peu à peu et noircissent sans subir d'autre changement que dans leur état d'agrégation. Du reste ils ne s'altèrent pas en séchant, et parmi les acides il n'y a que ceux qui exercent une action oxidante qui les décomposent.

Sulfocarbonate plombique. C'est un précipité d'un brun très-foncé, qui paraît translucide aux endroits où il adhère au verre. La liqueur superstagnante est d'un jaune foncé, mais se décolore dans l'espace de vingt-quatre heures. Après la dessiccation le précipité est noir, prend du poli sous la pression d'un corps dur, et donne, par la distillation, du sulfide carbonique et du sulfure de plomb brillant et gris.

Sulfocyanhydrate plombique. Il forme un précipité blanc, mais il présente très-peu de stabilité, passe au noir par le jaune, le rouge et le gris, et se transforme en moins de cinq minutes en sulfure de plomb.

Sulfarséniate plombique. Le sel neutre est un précipité brun foncé, et le sel basique un précipité d'un beau rouge; tous deux noircissent étant rassemblés en masse, et sont complètement noirs après la dessiccation.

Sulfarsénite plombique. Il donne un précipité brun rougeâtre, qui, étant rassemblé, devient noir. A l'état sec il se réduit, par la trituration, en une poudre brune qui se tasse sous le pilon et devient d'un gris d'acier brillant. Il se fond aisément et sans perdre son sulfide arsénieux. La masse fondue est grise, métallique, offre un

aspect et une cassure cristalline brillante, et donne une poudre grise d'apparence métallique.

Sulfomolybdate plombique. C'est un précipité noir qui à l'état sec, est noir et donne une trace d'un gris-plombé éclatant.

Hypersulfomolybdate plombique. Il se précipite sous forme d'une poudre rouge-foncé, qui conserve cette couleur après s'être rassemblée.

Sulfotungstate plombique. Préparé en versant le sel potassique pur dans une dissolution de nitrate plombique, il forme un précipité brun-foncé, qui devient presque noir en se rassemblant. Le sulfotungstate potassique jaune, qui paraît aussi contenir de l'oxitungstate, donne un précipité d'un orange sale, qui ne devient pas plus foncé.

Sulfotellurate triplombique. C'est un précipité brun-foncé, qui devient noir en se desséchant.

Hyposulfantimonite plombique. On le rencontre dans la nature. Il forme une masse prismatique-cristalline, d'un gris plombé brillant, que les minéralogistes ont appelée *zinkénite*. La nature nous offre aussi de l'*hyposulfantimonite sesquiplombique ;* il a la même couleur que le précédent, mais il est moins brillant et d'une texture rayonnée. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *Jamesonite*.

XXIII. *Sels d'étain.*

L'étain produit deux séries de sels, les *sels stanneux* et les *sels stanniques*. Les premiers reposent sur des affinités plus fortes, les derniers sur des affinités assez faibles. Malgré cela, les sels stanneux absorbent facilement l'oxigène de l'air et passent ainsi à l'état de sels stanniques. Le plomb et le zinc précipitent l'étain à l'état métallique de ses dissolutions.

Les *sels stanneux* ont une saveur métallique et astringente, extrêmement désagréable. Il sont presque tous incolores; le cyanure ferroso-potassique les préci-

pite en blanc, les sulfhydrates en brun café. Ils sont précipités en blanc par les alcalis caustiques, dont un excès redissout le précipité. Mêlés avec différens sels métalliques au plus haut degré d'oxidation, par exemple, avec les sels ferriques, cuivriques et mercuriques, ils réduisent ces sels à un moindre degré d'oxidation; et ajoutés à une dissolution d'or, ils en précipitent l'or à l'état métallique, ou bien, quand les dissolutions sont très-étendues, sous forme d'une poudre pourpre, qui a été décrite à l'article de l'or.

Les *sels stanniques* sont incolores, ne réduisent aucun autre sel, ne forment point de précipité dans la dissolution du chlorure aurique, et sont précipités en jaune sale par le sulfide hydrique. Les sulfhydrates et les alcalis caustiques dissolvent ce précipité.

A. *Sels haloïdes d'étain.*

Chlorure stanneux. On prépare le *chlorure stanneux anhydre*, en chauffant de l'étain dans du gaz acide hydrochlorique, ou en mêlant du chlorure mercurique avec un poids égal de limaille d'étain, et exposant le mélange, dans une petite cornue de verre, à une chaleur lentement croissante, jusqu'à ce que le chlorure stanneux distille à la température du rouge blanc. Après le refroidissement, la masse fondue est grise, brillante et douée d'une cassure vitreuse. Introduit dans du gaz chlore sec, le chlorure stanneux prend feu, et sur la paroi interne du vase se condensent des gouttes de chlorure stannique anhydre. Le chlorure stanneux anhydre est neutre, et ne diffère du sel cristallisé qu'en ce qu'il ne contient point d'eau. Pour obtenir du *chlorure stanneux aqueux* (protochlorure d'étain), on dissout l'étain dans l'acide hydrochlorique concentré; et quand l'acide est saturé, on évapore la dissolution jusqu'au point de cristallisation; par ce moyen, il est facile d'avoir du chlorure stanneux en grands cristaux incolores. En grand, on opère la dissolution de l'étain dans

l'acide hydrochlorique, dans des vases de cuivre bien décapés; et tant qu'il y a excès d'étain, la dissolution ne contient point de cuivre, parce que ce dernier métal est négatif en contact avec l'étain. Soumis à la distillation, le sel cristallisé se décompose, donne d'abord de l'eau pure, puis de l'eau et de l'acide hydrochlorique avec une certaine quantité d'étain, après quoi il reste dans la cornue un *sel basique* qui, d'après Proust, se sublime à une température plus élevée. Si l'on verse une grande quantité d'eau sur le sel cristallisé, il se décompose : un sel acide se dissout, et il se sépare une poudre légère, d'un blanc de lait, qui est du chlorure stanneux basique. Dans ce sel le chlorure et l'oxide stanneux contiennent la même quantité d'étain. Il renferme 9,55 pour 100 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de l'oxide stanneux comme 2:1. Ce sel se dissout dans la potasse caustique, et au bout de quelque temps la dissolution dépose de l'étain métallique, une partie de l'oxide stanneux réduisant l'autre, pour donner naissance à cette combinaison saline de potasse et d'oxide stannique, dans laquelle ce dernier joue le rôle d'un acide. Si l'on mêle le sel basique, encore humide, avec du carbonate cuivrique et de l'eau, l'oxide stanneux en excès réduit l'oxide cuivrique à l'état métallique; du chlorure stanneux se dissout, il se dégage du gaz acide carbonique, et on trouve au fond du vase un mélange d'oxide stannique et de paillettes de cuivre. Le chlorure stanneux possède à un plus haut degré que les oxisels stanneux, la propriété de réduire une foule de corps dont l'affinité pour l'oxigène est médiocre. Les acides arsénieux et arsénique en sont réduits à l'état d'arsenic, les acides molybdique et tungstique à l'état de combinaisons bleues, les oxides mercurique et argentique à l'état métallique, les oxides manganique, cuivrique et ferrique au premier degré d'oxidation. L'acide sulfureux est converti en soufre par le chlorure stanneux; le mélange s'échauffe, et il se précipite du soufre mêlé d'oxide stannique. En teinture on se sert

d'une dissolution de chlorure stanneux, connue sous le nom de *composition*. On la prépare en dissolvant l'étain, par petites portions, dans un mélange de deux parties d'eau-forte avec une d'acide hydrochlorique; le vase qui contient les acides doit être posé dans de l'eau froide, pour éviter qu'il se forme de l'oxide stannique, ce qui arriverait si le mélange s'échauffait. Cette dissolution se décompose à l'air, ou quand on la chauffe; quelquefois on ne réussit pas à la préparer: par exemple, quand l'acide nitrique, qu'on emploie, est plus pur que d'ordinaire, et que l'acide hydrochlorique est faible; car, dans ce cas, il se précipite de l'oxide stannique. Il faut alors ajouter à la liqueur une plus grande quantité d'acide hydrochlorique, aussitôt qu'on y voit paraître un précipité. Pour préparer la dissolution d'étain de Bancroft, on verse trois parties d'acide hydrochlorique ordinaire sur deux parties de grenaille d'étain; au bout d'une heure on ajoute à ce mélange, avec précaution, une partie et demie d'acide sulfurique concentré. Il se dégage beaucoup de chaleur, et l'étain se dissout avec violence. On entretient la chaleur en faisant digérer le mélange au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz hydrogène. On laisse refroidir la masse, on dissout le sel dans l'eau, on décante la liqueur de dessus le résidu d'étain, on pèse ce dernier, et on ajoute à la dissolution une quantité d'eau telle que huit parties de la dissolution en contiennent une d'étain. Dans les manufactures de toiles peintes, le chlorure stanneux ne sert pas seulement comme mordant, mais aussi comme moyen de réduction, particulièrement pour réduire au premier degré d'oxidation, les oxides manganique et ferrique fixés sur les étoffes.

Chlorure stannique (deutochlorure d'étain). De tous les sels d'étain c'est le plus remarquable. Pour l'obtenir, on dissout l'étain, à l'aide de la chaleur, dans l'eau régale, ou on fait passer du chlore à travers une dissolution de chlorure stanneux, jusqu'à ce que celui-ci n'absorbe plus de gaz; en évaporant ensuite la dissolution obtenue, l'excès d'acide ou

de chlore se volatilise, et le sel cristallise. Pour se procurer du chlorure stannique anhydre, on traite le chlorure stanneux anhydre par le chlore; ou bien, et ce moyen est le meilleur, on mêle exactement quatre parties de chlorure mercurique avec une partie d'étain en limaille, ou d'étain qui a été amalgamé avec une petite quantité de mercure, puis réduit en poudre. En exposant le mélange à une douce chaleur, on obtient dans le récipient un liquide incolore, qui est du chlorure stannique. A l'air il répand des fumées plus épaisses que celles produites par l'acide hydrochlorique : aussi l'appelait-on autrefois *liqueur fumante de Libavius*, du nom de Libavius, qui en fit la découverte dans le seizième siècle. Les fumées proviennent de ce qu'une partie de ce liquide se volatilise, et forme avec l'humidité atmosphérique un liquide moins volatil, qui se condense : 100 parties de chlorure mercurique en donnent environ 31 de chlorure stannique. Ce sel est très-volatil; il entre en ébullition à 120°, et, d'après Dumas, la densité de sa vapeur est de 9,1997. Quand on le mêle avec un tiers de son poids d'eau, il se prend en une masse saline, solide ; il prend aussi la forme solide quand on le laisse à l'air, dont il absorbe peu à peu l'humidité; mais, dans ce cas, il forme des cristaux réguliers. En chauffant la masse, elle fond comme de la glace, et se fige de nouveau quand on la laisse refroidir. L'eau dissout aisément ce sel; l'alcool le décompose avec dégagement de chaleur, formation d'éther, et dépôt de chlorure stanneux basique. En parlant de l'oxide stannique, j'ai décrit les différences que présentent les combinaisons de l'acide hydrochlorique avec les deux modifications de cet oxide, et j'ai dit, entre autres, que la combinaison dont il vient d'être question n'est pas décomposée par l'ébullition, et se dissout en toutes proportions dans l'acide hydrochlorique concentré. L'oxide stannique, préparé à l'aide de l'acide nitrique, forme, avec l'acide hydrochlorique, un composé qui reste en non-solution, quand on traite l'hydrate

stannique par un excès d'acide hydrochlorique. Si, après avoir décanté l'acide, on met le sel sur du papier gris, où il s'égoutte et se sèche, on obtient une masse d'un jaune de succin, qui n'a aucune tendance à cristalliser, et conserve de la mollesse à l'air. Cette masse se redissout dans l'eau, et l'acide hydrochlorique la précipite de la dissolution. Étant distillée, elle donne d'abord de l'acide hydrochlorique liquide, puis du gaz acide hydrochlorique, ensuite il distille un peu d'esprit de Libavius, et il reste de l'oxide stannique dans la cornue; mais il faut une forte chaleur pour chasser les dernières portions d'acide.

Sels doubles des chlorures d'étain. Le *chlorure stanneux* a beaucoup de tendance à former des sels doubles avec les alcalis et les terres alcalines. Si l'on ajoute à une dissolution de ce sel de la potasse caustique, jusqu'à ce que l'oxide stanneux précipité se soit redissous, il se dépose un soussel cristallisé, quand la dissolution est concentrée, ou qu'on évapore la liqueur dans le vide. Les sels produits par l'ammoniaque et la baryte ressemblent au soussel potassique. Ceux qu'on obtient avec la soude et la strontiane cristallisent en aiguilles déliées, et le sel double magnésique se résout en liqueur. Lorsqu'on fait distiller de l'étain avec du sel ammoniac, il se dégage du gaz hydrogène et de l'ammoniaque, et il se sublime un chlorure double stanneux et ammonique. Quand on fait passer du gaz ammoniaque sur du chlorure stannique anhydre, l'ammoniaque est absorbée, et il se forme un sel basique double, qui n'est pas décomposé à une température élevée. Si l'on mêle ce sel basique avec de l'eau, il se précipite de l'oxide stannique, et il se dissout un sel double neutre.

Bromure stanneux. Il est soluble, et donne après l'évaporation, un sel sec qui est blanc et dont les propriétés n'ont pas été examinées.

Bromure stannique. On l'obtient en mettant de la limaille d'étain en contact avec du brome. La combinai-

son s'opère avec dégagement de lumière, et le bromure se sublime en cristaux blancs qui fument peu à l'air, entrent facilement en fusion, et sont solubles dans l'eau.

Iodure stanneux. On le prépare en chauffant un mélange de grenaille d'étain et d'iode ; les deux corps se combinent et donnent naissance à une masse rouge-brunâtre, translucide, qui est très-fusible et se sublime à une température plus élevée. Ce sel se dissout dans l'eau, et se réduit, par la trituration, en une poudre d'un jaune orange sale. Il s'unit à d'autres iodures, surtout aux iodures que forment les métaux des alcalis et des terres alcalines, et donne ainsi naissance à des iodures doubles, dans lesquels l'iodure stanneux contiéntt, selon Boullay fils, deux fois autant d'iode que l'autre iodure. Boullay, qui a découvert ces combinaisons, les prépare en mêlant le chlorure stanneux avec un excès d'iodure à radical alcalin ; l'iodure double cristallise tandis que le chlorure du radical alcalin reste dissous.

Iodure stannique. Pour l'obtenir il suffit de dissoudre l'hydrate stannique dans l'acide hydriodique. Il se dépose en cristaux jaunes, à éclat soyeux, qui sont décomposés par l'eau, et totalement transformés, à l'aide de l'ébullition, en acide hydriodique et en oxide stannique.

Fluorure stanneux. Il se dissout aisément dans l'eau ; sa saveur est douceâtre et astringente, et il cristallise, par l'évaporation spontanée, en prismes blancs et brillans. L'oxigène de l'air le transforme en fluorure stannique basique.

Fluorure stannique. Il ne cristallise pas et se coagule comme du blanc d'œuf, quand on chauffe sa dissolution jusqu'à l'ébullition.

Fluorure silicico-stannique. Il est très-soluble dans l'eau, et se dépose en longs cristaux prismatiques. L'air le décompose facilement en y faisant naître un précipité de silicate stannique.

Cyanures d'étain. Jusqu'à présent on n'a pu obtenir

ces sels à l'état isolé, ni par double décomposition, ni en traitant les oxides stanniques par l'acide hydrocyanique. Cependant le cyanure stanneux et le cyanure stannique existent, et on peut les obtenir en combinaison avec d'autres cyanures : par exemple, avec ceux du fer, en précipitant les sels stanneux ou stanniques par le cyanure ferroso-potassique.

Sulfocyanure d'étain. Il est soluble dans l'eau; ses propriétés sont peu connues.

B. *Oxisels d'étain.*

a. Sels à base d'oxide stanneux.

Sulfate stanneux. On le prépare en traitant l'étain par l'acide sulfurique concentré ou peu étendu; on obtient ainsi une masse saline, qui forme avec l'eau bouillante une dissolution brune, de laquelle le sulfate stanneux se dépose, pendant le refroidissement, en petites aiguilles cristallines. Chauffé jusqu'au rouge, ce sel se décompose et donne de l'oxide stannique. En distillant un mélange de sulfure stanneux et d'oxide mercurique rouge, on obtient du *sulfate stanneux anhydre* que l'on peut exposer à la chaleur du rouge obscur, sans qu'il soit décomposé.

Sulfite stanneux. Pour l'obtenir, on dissout l'étain dans l'acide sulfureux liquide. Celui-ci se réduit en partie, on obtient une dissolution de sulfite stanneux, contenant un peu d'hyposulfite stanneux, et il se dépose, au fond du vase, du sulfure d'étain noir.

Hyposulfite stanneux. Cette combinaison est soluble dans l'eau. Les sels stanneux ne sont pas précipités par les hyposulfites solubles. Si l'on introduit une feuille d'étain laminé dans de l'acide sulfureux, elle devient brune et demi-transparente, et la masse prend une consistance gélatineuse due à la présence de l'oxide stannique qui s'est formé; mais elle ne contient que de légères traces d'acide hyposulfureux.

Nitrate stanneux. On le prépare en dissolvant de l'hydrate stanneux dans de l'acide nitrique étendu. La dissolution de ce sel ne peut être concentrée, et s'altère facilement. Le sel s'oxide tant au contact de l'air que quand on le chauffe, et donne dans ce cas un dépôt gélatineux d'oxide stannique. D'après Berthollet, ce dépôt contient quelquefois un soussel stanneux. Il est croyable qu'on obtient aussi du nitrate stanneux, en dissolvant le sulfure stanneux dans l'acide nitrique; mais, en traitant de l'étain pur par cet acide, il ne se forme que de l'hydrate stannique, quand l'acide est concentré; quand au contraire il est étendu, en sorte que sa pesanteur spécifique ne s'élève pas au-dessus de 1,114, on obtient un sel double composé d'acide nitrique, d'oxide stanneux et d'ammoniaque, dans lequel l'ammoniaque résulte de la décomposition simultanée de l'acide et de l'eau. Ce sel se décompose aussi facilement que le sel stanneux simple.

Phosphite stanneux. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, insoluble. Il se dissout dans l'acide hydrochlorique, et cette dissolution est un des moyens de réduction les plus puissans qu'offre la voie humide, attendu que l'acide et l'oxide tendent à s'oxider.

Carbonate stanneux. L'acide carbonique ne s'unit pas à l'oxide stanneux.

Oxalate stanneux. Ce sel est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau. Il se combine avec un excès d'acide pour former un sursel qui se dissout dans l'eau, et qu'on peut faire cristalliser par une lente évaporation. L'étain métallique se dissout avec dégagement de gaz hydrogène dans l'acide oxalique.

Borate stanneux. C'est une poudre blanche, insoluble, qui se précipite quelquefois en petits grains cristallins. Le borate stanneux se fond difficilement en un verre opaque.

Acétate stanneux. On l'obtient en faisant digérer l'étain avec de l'acide acétique, ou mieux encore en dissolvant l'hydrate stanneux dans l'acide acétique. Si on

verse de l'alcool dans la dissolution évaporée à consistance sirupeuse, l'acétate se dépose en cristaux blancs, transparens et fermes. Du vinaigre et des substances végétales acidules, que l'on conserve dans des vases en étain qui contient du plomb, n'attaquent que l'étain, quand le plomb n'excède pas un sixième du poids de l'étain; il faut cependant excepter les endroits dont la surface est en contact avec l'air, car ils sont également attaqués.

Tartrate stanneux. Il est peu soluble. L'acide tartrique dissout facilement l'étain, et quand il s'approche du point de saturation, le tartrate se précipite en petites aiguilles cristallines.

Tartrate stannoso-potassique. La crème de tartre dissout l'étain, et forme avec l'oxide stanneux un sel double très-soluble, qu'il est difficile de faire cristalliser, et qui, de même que la plupart des tartrates doubles, n'est précipité ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates alcalins. Du tartre ajouté au chlorure d'étain rend celui-ci plus propre à certains genres de teintures, probablement parce qu'il se forme du tartrate d'étain, et que celui-ci n'est point précipité par de l'alcali, quand on emploie des mordans alcalins.

Malate stanneux. Ce sel est très-soluble, ne cristallise pas et se résout en liqueur, après avoir été desséché.

Benzoate stanneux. Il est peu soluble et se précipite quand on verse goutte à goutte un benzoate dans du chlorure stanneux.

Gallate stanneux. D'après Scheele, ce sel n'existe pas.

Formiate stanneux. Après l'évaporation, il donne une gelée; pendant la vaporisation, il se précipite de l'oxide stannique, et quand on verse de l'alcool dans la gelée, il se précipite une nouvelle quantité de cet oxide.

Succinate stanneux. On l'obtient en dissolvant l'étain ou l'oxide stanneux dans l'acide succinique. Il est

soluble et cristallise en tables minces, larges et transparentes.

Les *acides métalliques* sont pour la plupart décomposés par l'hydrate ainsi que par les sels stanneux, et il se forme des sels stanniques aux dépens d'une partie de l'acide.

b. Sels à base d'oxide stannique.

Sulfate stannique. On l'obtient en dissolvant l'hydrate stannique dans l'acide sulfurique. En décrivant les deux modifications de l'oxide stannique, j'ai indiqué les principales propriétés qu'on connaît à ce sel. Il est probable que l'oxide stannique gélatineux, qu'on obtient quand on verse de l'eau sur le sel stanneux chauffé, n'est autre chose qu'un soussel stannique, et qu'il se dissout en même temps un sursel correspondant dans la liqueur.

Nitrate stannique. On le prépare en dissolvant de l'oxide stannique précipité par un alcali, dans de l'acide nitrique froid jusqu'à saturation de ce dernier; quand on a employé de l'acide nitrique d'une certaine force, le sel finit par se déposer en paillettes cristallines, à éclat soyeux. Lorsqu'on chauffe ce sel, il se décompose, et il se précipite de l'oxide stannique sous forme gélatineuse, mais qui n'est pas la même modification que l'oxide obtenu par la digestion de l'étain avec l'acide nitrique.

Le *phosphate stannique* est inconnu.

Phosphite stannique. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, insoluble, qui donne de l'eau quand on la calcine, et se transforme en phosphate stanneux.

Le *chlorate*, l'*iodate* et le *borate stanniques* sont inconnus.

Le *carbonate stannique* n'existe pas.

Acétate stannique. Il est soluble dans l'eau et donne après l'évaporation une masse saline, gélatineuse. On ne connaît pas l'action que les autres acides végétaux exercent sur l'oxide stannique.

Sélénite stannique. Il est blanc, pulvérulent, insolu-

ble dans l'eau, se dissout dans l'acide hydrochlorique, et se précipite de la dissolution quand on étend celle-ci d'eau. Soumis à la calcination, il se décompose, donne d'abord de l'eau, puis un sublimé d'acide sélénieux, et laisse pour résidu de l'oxide stannique pur.

Arséniate stannique. Il n'a pas été examiné.

Arsénite stannique. C'est une poudre insoluble, d'apparence gélatineuse, qui ne s'altère pas quand on la calcine, et n'entre en fusion qu'à l'aide d'une violente chaleur.

Chromate stannique. C'est une poudre insoluble, d'une belle couleur jaune-citron.

Molybdate stannique. Il est gris, pulvérulent, insoluble dans l'eau, soluble en brun dans la potasse caustique, en vert dans l'acide hydrochlorique concentré, et en bleu dans l'acide étendu. L'acide nitrique ne l'altère pas.

Tungstate stannique. Il est inconnu. Le précipité bleu qui se forme quand on mêle du tungstate potassique avec du chlorure stanneux, est du tungstate tungstique.

C. *Sulfosels d'étain.*

L'étain forme deux sulfobases, dont la composition est proportionnelle à celle des oxides. Quant au sulfure sustanneux, on ignore s'il possède ou non, les propriétés d'une sulfobase. Les sulfosels stanneux sont presque tous d'un brun foncé; les sulfosels stanniques, au contraire, sont plus clairs, souvent jaunes et parfois solubles dans l'eau.

Sulfocarbonate stanneux. C'est un précipité d'un beau brun foncé, qui ne s'altère point pendant la dessiccation.

Sulfocarbonate stannique. Il forme un précipité d'un orange pâle, qui devient orange foncé par la dessiccation.

Sulfarséniate stanneux. C'est un précipité châtain foncé, qui conserve sa couleur en séchant. Le sel basique est tout-à-fait semblable au sel neutre.

Sulfarséniate stannique. Il forme, tant à l'état neutre qu'avec excès de base, un précipité mucilagineux, d'un jaune pâle, difficile à filtrer. A l'état sec, il est d'un beau jaune orangé.

Sulfarsénite stanneux. Il forme un précipité d'un brun rougeâtre foncé, qui ne change pas de couleur en séchant. Il est infusible et donne, par la distillation, une partie de son sulfide arsénieux, en laissant pour résidu une masse grise, poreuse, d'apparence métallique, qui contient de l'arsenic et du soufre.

Sulfarsénite stannique. C'est un précipité jaune, mucilagineux, qui devient orangé en se desséchant, et donne une poudre d'un beau jaune. Dans la distillation il se comporte comme le précédent.

Sulfomolybdate stanneux. C'est un précipité noir.

Sulfomolybdate stannique. Il forme un précipité brun, translucide, qui devient d'un gris brun par la dessiccation.

Hypersulfomolybdate stanneux. C'est un précipité brun foncé, qui s'altère peu à peu à l'air, et se transforme en hypersulfomolybdate stannique.

Hypersulfomolybdate stannique. Il est rouge et se dissout en petite quantité dans l'eau. Le chlorure stannique est précipité en rouge par l'hypersulfomolybdate potassique; mais le précipité se redissout de suite et colore la liqueur en rouge. En laissant séjourner le sulfosel stanneux dans la liqueur de laquelle il s'est précipité, il s'y redissout en rouge, mais seulement quand la liqueur est au contact de l'air.

Sulfotungstate stanneux. Il se précipite en flocons bruns, volumineux.

Sulfotungstate stannique. Il se précipite en flocons d'un jaune grisâtre.

Sulfotellurate tristanneux. C'est un précipité jaune brunâtre, qui devient noir par la dessiccation.

Sulfotellurate tristannique. Il est presque noir, déja au moment de la précipitation.

XXIII. *Sels de bismuth.*

Jusqu'à présent on ne connaît qu'une série de sels de bismuth. Les sels bismuthiques sont incolores, et l'eau les précipite. Le gaz sulfide hydrique en précipite le métal en noir, et l'infusion de noix de galle forme dans la dissolution de ces sels, un précipité jaune orangé. Le cuivre et l'étain en précipitent le bismuth à l'état métallique.

A. *Sels haloïdes de bismuth.*

Chlorure bismuthique. On l'obtient en dissolvant l'oxide bismuthique dans l'acide hydrochlorique concentré, et faisant évaporer la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Ce sel est volatil, et peut être distillé. Quand on le chauffe, il coule comme de l'huile, mais se solidifie par le refroidissement. On peut aussi préparer ce sel, en distillant un mélange d'une partie de bismuth avec deux parties de chlorure mercurique.

Chlorure bismuthique basique. On l'obtient en versant une dissolution neutre de nitrate bismuthique dans une dissolution concentrée de sel marin, ou en versant de l'acide hydrochlorique sur de l'oxide bismuthique et chassant l'excès d'acide par évaporation. Ce sel n'entre pas en fusion quand on le chauffe, mais se sublime en partie, en laissant pour résidu un sel surbasique. En mêlant une dissolution de bismuth dans l'acide nitrique avec une dissolution étendue de sel marin, on obtient un précipité de *chlorure bismuthique surbasique.* Ce sel est très-léger et d'un blanc de neige. Il est employé comme fard et connu sous le nom de *blanc de fard.* Si l'on opère la précipitation à l'aide d'une dissolution d'acide hydrochlorique concentrée jusqu'à un certain point, le sel forme des paillettes à éclat nacré; on l'appelle alors *blanc de perle.*

Bromure bismuthique. On le prépare en chauffant du bismuth en poudre dans de la vapeur de brome, jusqu'à ce que le métal soit complètement saturé. D'après Serullas, la combinaison s'opère sans dégagement de lu-

mière. A la température de 200°, le sel se fond en un liquide rouge foncé, qui, en se refroidissant, devient gris et brillant comme de l'iode. Le bromure bismuthique est peu volatil; cependant il peut être sublimé. A l'air, il devient jaune et se combine avec une certaine quantité d'eau. Par une plus grande quantité d'eau il est décomposé; il se sépare du bromure basique, tandis qu'il reste en dissolution de l'acide hydrobromique avec très-peu de bromure.

Iodure bismuthique. On l'obtient en chauffant doucement de l'iode avec du bismuth en poudre. Le sel est d'un orangé foncé. La potasse caustique le dissout. Lorsqu'on verse goutte à goutte du chlorure bismuthique dans une dissolution étendue d'iodure sodique, il se forme un précipité châtain, qui paraît être un sel basique.

Fluorure bismuthique. Il se dissout dans l'eau et se précipite, pendant l'évaporation, sous forme d'une poudre blanche.

Cyanure bismuthique. On n'a pas encore pu l'obtenir à l'état isolé; le cyanure ferroso-potassique le précipite à l'état de cyanure double ferroso-bismuthique.

Sulfocyanure bismuthique. Il se dissout aisément dans l'eau.

B. *Oxisels de bismuth.*

Sulfate bismuthique. On l'obtient en dissolvant l'oxide bismuthique dans l'acide sulfurique concentré et évaporant la dissolution jusqu'à siccité. L'eau le décompose en *sursel* très-soluble qui cristallise, après l'évaporation, en aiguilles déliquescentes, et en *soussel* qui reste en non-solution. Ce dernier est décomposé par la calcination. Il contient trois fois autant de base que le sel neutre.

Sulfite bismuthique. Ce sel forme une poudre insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide sulfureux; chauffé jusqu'au rouge, il abandonne son acide.

Nitrate bismuthique. On l'obtient en dissolvant le bismuth dans l'acide nitrique. La dissolution s'opère avec tant de violence, que quand on verse une petite quan-

tité d'acide concentré fumant sur du bismuth en poudre fine, celui-ci s'échauffe jusqu'au rouge. En dissolvant le métal dans de l'acide moins concentré, on obtient un liquide incolore, qui cristallise pendant le refroidissement, en prismes quadrilatères. Ce sel est décomposé, de même que le précédent, quand on y ajoute de l'eau; il reste un *sel acide* dans la dissolution, et il se précipite un *sel basique* sous forme d'une poudre blanche. En distillant le sel neutre cristallisé, on obtient de l'acide nitrique liquide et incolore, et du soussel qui reste dans la cornue; mais, à une température plus élevée, ce dernier se décompose aussi et laisse de l'oxide bismuthique. Si l'on écrit sur du papier avec une dissolution saturée de bismuth dans l'acide nitrique, l'écriture n'est pas visible après la dessiccation; mais en trempant le papier dans l'eau, les caractères se développent et paraissent, parce qu'il se forme du sel basique qui est plus blanc que le papier. Le *sel basique* qu'on obtient quand on étend d'eau une dissolution de bismuth, est toujours légèrement soluble dans l'eau, et la dissolution a cela de particulier, que quand on la chauffe, le soussel dissous se dépose en cristaux brillans, demi-transparens. On obtient ce même sel en faisant bouillir une dissolution de bismuth dans l'acide nitrique, avec plus de bismuth que l'acide n'en peut neutraliser. Ce sel basique a été considéré autrefois comme un oxide de bismuth, et appelé *magistère de bismuth*. Ni l'ammoniaque, ni l'eau de chaux ne le décomposent complètement. On dit que ce sel (et en général tous les soussels bismuthiques) est noirci par la lumière du soleil et par les vapeurs combustibles. J'ai trouvé que cette donnée était exacte; mais, d'après Klaproth, les sels préparés avec du bismuth pur de tout mélange d'argent, ne possèdent pas cette propriété; et comme les mines de bismuth sont très-souvent accompagnées de petites quantités d'argent, il est probable que ce phénomène provient de l'argent. Le sousnitrate bismuthique préparé avec des matériaux très-purs et bien lavé à l'eau distillée, est d'un beau blanc; on l'appelle aussi

blanc de fard, et on l'emploie comme fard. On prétend même qu'il rend la peau plus fine.

Phosphate bismuthique. On le prépare en faisant digérer l'oxide bismuthique avec de l'acide phosphorique. D'après les essais de Wenzel, il forme, d'une part, un sel soluble qui cristallise par l'évaporation, et d'une autre part, une poudre blanche, insoluble, qui se fond au chalumeau en un verre opaque et laiteux, et se décompose quand on la calcine avec du charbon en poudre.

Phosphite bismuthique. Préparé par double décomposition, il se précipite sous forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

Iodate bismuthique. C'est un précipité blanc, insoluble.

Carbonate bismuthique. Il forme une poudre blanche, qui ne se dissout pas dans de l'eau chargée d'acide carbonique. On l'obtient en versant goutte à goutte du nitrate bismuthique dans une dissolution de carbonate potassique. Il contient un excès de base et sert en médecine.

Oxalate bismuthique. On l'obtient sous forme d'une poudre blanche, en traitant l'hydrate bismuthique par l'acide oxalique. Quand on verse une dissolution concentrée d'acide oxalique dans une dissolution de nitrate bismuthique, l'oxalate se dépose après quelque temps en petits grains cristallins.

Borate bismuthique. Il est insoluble dans l'eau.

Acétate bismuthique. Le meilleur moyen de le préparer est de mêler une dissolution d'acétate potassique, concentrée et chaude, avec une dissolution également chaude et concentrée de nitrate bismuthique. Pendant le refroidissement, l'acétate cristallise en paillettes, qui ressemblent à celles que forme l'acide borique. L'oxide bismuthique se dissout dans le vinaigre concentré, mais le sel reste acide, et on ne peut le faire cristalliser. Le nitrate bismuthique perd la propriété d'être précipité par l'eau quand on y ajoute du vinaigre.

Tartrate bismuthique. Il se précipite en grains cristallins, transparens.

Benzoate bismuthique. Il est très-soluble, cristallise en aiguilles blanches, inaltérables à l'air et solubles, en petite quantité, dans l'alcool.

Gallate bismuthique. C'est une poudre jaune qui se dissout dans l'acide nitrique concentré.

Formiate bismuthique. Il est soluble dans l'eau et cristallisable.

Succinate bismuthique. Il est soluble dans l'eau, forme des cristaux lamelleux, et n'est pas précipité par les alcalis.

Arséniate bismuthique. Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique ; l'acide hydrochlorique, au contraire, le dissout. Il est peu fusible. Distillé avec du charbon en poudre, il donne un sublimé d'arsenic et laisse pour résidu du bismuth contenant un peu d'arsenic.

Chromate bismuthique. Il est insoluble dans l'eau, et d'une belle couleur jaune.

Molybdate bismuthique. C'est une poudre jaune-clair, soluble dans les acides forts.

C. *Sulfosels de bismuth.*

Sulfocarbonate bismuthique. Il se précipite sous forme d'une poudre d'un beau brun foncé, qui se dissout dans un excès du précipitant, et communique à la dissolution une belle couleur rouge-brun.

Sulfarséniate bismuthique. Il forme, à l'état neutre et à l'état basique, des précipités d'un brun foncé, qui se ressemblent parfaitement et se dissolvent dans un excès du précipitant.

Sulfarsénite bismuthique. C'est un précipité brun-rougeâtre, qui devient noir par la dessiccation. A l'état de poudre, il est d'un brun noirâtre. Il entre facilement en fusion, donne, à une température élevée, du sulfide arsénieux, et laisse une masse fondue qui ne s'altère

plus. Elle est grise, douée de l'éclat métallique et d'une cassure cristalline, et donne une poudre grise métallique. C'est du sulfarsénite basique.

Sulfomolybdate bismuthique. C'est un précipité brun foncé.

Le *sulfotungstate* et le *sulfotellurate bismuthiques* sont des précipités d'un brun foncé, qui deviennent noirs en se desséchant.

XXIV. *Sels d'urane.*

L'urane forme deux séries de sels : l'une comprend les sels uraneux, qui sont verts ; l'autre, les sels uraniques, qui sont d'un beau jaune. Les propriétés générales des sels d'urane sont les suivantes. Leur couleur est jaune ou verte ; les alcalis caustiques y forment des précipités de la couleur de la dissolution ; ils ont une saveur purement astringente, sont précipités en rouge brun par le cyanure ferroso-potassique, en brun chocolat par l'infusion de noix de galle, et en noir par les sulfhydrates. Plusieurs de ces sels se dissolvent dans l'éther et dans l'alcool, et alors les sels jaunes verdissent au soleil, et passent à un moindre degré d'oxidation. Quelques sels d'urane brunissent le papier de curcuma, comme le font les alcalis. On connaît peu les sels uraneux ; on sait seulement qu'ils existent, que l'oxide uraneux calciné se dissout très-difficilement dans les acides, et que la dissolution est verte. Les sels uraniques sont plus connus. Mais, en général, on peut dire que les sels d'urane ont encore été peu étudiés. En effet, avant Arfvedson, on ne connaissait aucun moyen pour obtenir l'oxide uranique libre de toute combinaison avec les bases, en sorte que les sels qu'on a décrits peuvent fort bien être des sels doubles.

A. *Sels haloïdes d'urane.*

Chlorure uraneux. Il est soluble dans l'eau et donne une dissolution verte de consistance sirupeuse, qui ne cristallise pas.

Chlorure uranique. D'après Arfvedson, le sel pur ne peut être obtenu à l'état cristallisé. Buchholz avait annoncé qu'il cristallisait en tables jaunes verdâtres, quadrangulaires, qui attiraient facilement l'humidité de l'air. Ce sel se dissout aisément dans l'eau, l'alcool et l'éther. En laissant une dissolution dans l'éther exposée au soleil, elle se trouble et devient d'un vert pré, et au bout de quelques semaines, il se dépose une dissolution concentrée de chlorure uraneux ayant la consistance d'un extrait clair et une couleur vert-noirâtre.

Chlorure uranico-potassique. Il forme un sel double d'une beauté remarquable, qui cristallise quand on évapore la dissolution jusqu'à consistance sirupeuse. Ce sel contient de l'eau, se dissout facilement dans l'alcool et supporte une légère chaleur rouge; le chlore y est partagé également entre le potassium et l'urane.

Le fluorure uraneux est inconnu.

Le fluorure uranique est très-soluble, ne cristallise pas, s'effleurit sur les bords, et laisse, après s'être desséché spontanément, une masse blanche, pulvérulente, qui se dissout dans l'eau sans altération.

Le cyanure d'urane forme une poudre jaune-clair, insoluble dans l'eau.

Le sulfocyanure d'urane est très-soluble dans l'eau.

B. *Oxisels d'urane.*

Sulfate uraneux. On l'obtient en dissolvant l'oxide uraneux dans l'acide sulfurique concentré; il donne, après l'évaporation, des cristaux verts, prismatiques.

Sulfate uranoso-potassique. C'est un sel vert grisâtre, insoluble ou peu soluble dans l'eau.

Sulfate uranique. D'après Buchholz, il cristallise en prismes d'un jaune pur, quand on abandonne sa dissolution à l'évaporation spontanée. Il exige pour se dissoudre $\frac{5}{8}$ de son poids d'eau froide, et la moitié d'eau bouillante; il se dissout aussi dans 20 parties d'alcool bouillant et dans 25 parties d'alcool froid. La dissolution

se trouble au soleil, devient verte et prend une odeur éthérée. En même temps il se sépare un précipité vert grisâtre, qui prend une couleur vert pré pendant la dessiccation et paraît être du soussulfate uranique. Dans cette circonstance, l'alcool abandonne tout l'urane qu'il tenait en dissolution et ne contient plus que de l'éther et de l'acide sulfurique. Selon Buchholz, le sulfate uranique cristallisé, s'effleurit à l'air chaud, et se réduit en une poudre jaune, en perdant 14 pour cent de son poids.

Sulfate uranico-potassique. Ce sel double paraît exister à l'état neutre et à l'état acide. Le plus ordinaire est le sel neutre, dans lequel les deux bases contiennent la même quantité d'oxigène. Ce sel est très-soluble dans l'eau; il forme de petits cristaux, ne se dissout pas dans l'alcool et n'est pas décomposé par la calcination. Dans un autre sel double cristallisé, l'urane est combiné avec une fois et demie autant d'oxigène et d'acide sulfurique que le potassium de la potasse. Dans ce cas l'alcool dissout $\frac{1}{3}$ du sulfate uranique, en laissant pour résidu le sel précédent.

Nitrate uranique. Par une lente évaporation il cristallise en grandes tables jaunes; la couleur des cristaux les plus volumineux est d'un jaune verdâtre. A l'air sec il s'effleurit légèrement, à l'air humide il se résout en liqueur. A la température ordinaire de l'atmosphère, une partie d'eau en dissout deux de ce sel, et trois parties un tiers de sel se dissolvent dans une partie d'alcool anhydre. A une chaleur modérée, cette dissolution se décompose; il se forme de l'éther nitreux, et il se sépare un précipité jaune, dont la composition n'a pas été examinée. L'éther dissout ce sel facilement et en grande quantité. A la lumière du soleil la dissolution verdit peu à peu, l'éther se transforme en éther nitreux, et il se rassemble à la partie inférieure du vase une dissolution d'urane de couleur vert-pré, pendant que beaucoup d'oxide uraneux se précipite en noir. L'oxide uranique forme aussi un sel *acide* avec l'acide nitrique; ce sel cristallise plus

facilement et est moins soluble que le sel neutre. Il s'effleurit à l'air. En chauffant le nitrate uranique, jusqu'à ce qu'il se dégage de l'oxigène et un peu d'acide nitreux, il reste un mélange d'une masse saline jaune, soluble dans l'eau, qui est du nitrite uranique, et d'un sel jaune, pulvérulent, insoluble, qui paraît être du sousnitrate uranique. Cette poudre insoluble est composée, d'après Buchholz, de 92 parties d'oxide uranique et de 8 parties d'acide nitrique.

Phosphate uranique. Il est jaune, floconneux, peu soluble dans l'eau, et se dissout dans un excès d'acide phosphorique. Ce sel se précipite quand on traite l'acétate uranique par l'acide phosphorique.

Phosphate uranico-calcique sesquibasique. On le rencontre, dans le règne minéral, cristallisé en tables jaunes micacées; les minéralogistes lui ont donné le nom d'*uranite.* Ce sel contient de l'eau de cristallisation, qui se dégage dans la calcination, sans que pour cela l'oxide uranique soit réduit à l'état d'oxide uraneux. Dans ce sel l'oxide uranique contient deux fois et l'eau huit fois autant d'oxigène que la chaux.

Carbonate uranique. On l'obtient par précipitation à l'aide du carbonate potassique; mais il ne tarde pas à abandonner l'acide carbonique, et après avoir été lavé, il n'en retient que des traces avec une portion du précipitant. Il passe alors à travers le filtre, sous forme d'une dissolution trouble.

Carbonate uranico-potassique. On l'obtient en dissolvant l'oxide uranique récemment précipité dans du bicarbonate potassique. Pendant l'évaporation spontanée, le sel se dépose en petits cristaux d'un jaune citron, qui sont décomposés par la calcination, et donnent de l'uranate et du carbonate potassiques.

Oxalate uranique. Il est peu soluble, et se précipite quand on mêle une dissolution concentrée d'acide oxalique avec un sel uranique neutre. Il contient 13 $\frac{1}{2}$ pour 100 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de l'oxide comme 3 : 1. Une dissolution d'urane étendue d'eau, n'est pas précipitée par l'oxalate potassique.

Le *borate uranique* est insoluble et d'une couleur jaune pâle.

Acétate uranique. Il cristallise en prismes droits à quatre pans, étroits et d'un jaune de topaze, qui abandonnent l'acide, quand on les chauffe, et laissent pour résidu de l'oxide uranique ayant presque la même forme que les cristaux.

Tartrate, citrate et benzoate uraniques. Ce sont des combinaisons jaunes, peu solubles.

Sélénite uranique. C'est une poudre jaune citron, qui dégage de l'acide sélénieux quand on la calcine, et donne un résidu d'oxide uraneux; le *bisélénite* se dessèche en un vernis transparent, d'un jaune pâle, qui devient blanc, opaque et cristallin quand on chasse l'eau qu'il renferme.

Arséniate uranique. Il forme une poudre insoluble, d'un jaune clair.

Chromate uranique. On l'obtient en dissolvant le carbonate uranique dans l'acide chromique. La dissolution est jaune, et donne, par une lente évaporation, des cristaux d'un rouge de feu, qui, d'après John, fondent sans se décomposer, quand on les calcine doucement, et laissent, en se redissolvant dans l'eau, une très-petite quantité d'oxide chromique, mêlé avec de l'oxide uraneux.

Molybdate et tungstate uraniques. Ils sont d'un jaune clair (d'après Richter, le premier est d'un blanc brunâtre), et se dissolvent dans les acides forts et dans le carbonate ammonique.

C. *Sulfosels d'urane.*

On a tout lieu de croire que l'urane forme deux sulfobases; mais celle qui serait correspondante à l'oxide uraneux, n'a pas encore été étudiée. Le sulfure uranique forme des combinaisons dont quelques-unes sont solubles, et qui sont pour la plupart brunes ou d'un jaune foncé.

Sulfocarbonate uranique. Il forme un liquide trans-

parent, brun foncé, qui se trouble peu à peu, et dépose un précipité brun-grisâtre pâle, qui paraît être du *sulfocarbonate uraneux*. La liqueur reste jaune.

Sulfarséniate uranique. Il donne un précipité jaune sale; celui formé par le sel basique est un peu plus foncé. Tous deux se dissolvent dans un excès du précipitant, auquel ils communiquent une belle couleur d'un jaune brunâtre foncé. Le précipité est jaune foncé à l'état sec.

Sulfarsénite uranique. C'est un précipité jaune foncé, qui, après la dessiccation, tire un peu sur le vert, et dont la poudre est d'un jaune clair sale. Chauffé, il se fond à demi et abandonne une partie de son sulfide arsénieux; après une calcination au rouge blanc, longtemps prolongée dans l'appareil distillatoire, il laisse une masse poreuse, d'un brun grisâtre, qui n'a pas subi de fusion, et dont la poudre est tout-à-fait semblable à celle que donne l'urane réduit. Elle contient de l'arsenic et du soufre, et paraît être un sel basique.

Sulfomolybdate uranique. C'est un précipité brun foncé, qui ne change pas en séchant.

Hypersulfomolybdate uranique. Il forme un précipité pulvérulent, rouge et sombre.

XXV. *Sels de cuivre*.

Le cuivre forme deux séries de sels. Les *sels cuivreux* ont été peu examinés. Ils sont la plupart insolubles dans l'eau. A l'état humide ils absorbent l'oxigène de l'air, et se transforment en soussels cuivriques. Quand on verse de la potasse caustique sur ces sels, ils deviennent jaunes; l'ammoniaque les dissout sans en être coloré, mais à l'air les dissolutions bleuissent de suite.

Les *sels cuivriques* sont d'une belle couleur bleue ou verte; leur saveur est âpre, métallique, désagréable. Ils forment, avec un excès d'ammoniaque, des dissolutions d'un beau bleu foncé. Le cyanure ferroso-potassique les précipite en brun rougeâtre, le gaz sulfide hydrique et les sulfhydrates les précipitent en noir. Avec les sels am-

moniques, ils forment presque tous des sels doubles, solubles dans un excès d'ammoniaque. Le fer et le zinc précipitent le cuivre à l'état métallique, de ses dissolutions.

A. *Sels haloïdes de cuivre.*

Chlorure cuivreux. On l'obtient en mêlant le chlorure cuivrique avec un peu d'acide hydrochlorique, et faisant digérer le mélange dans un vase bien fermé, avec du cuivre; peu à peu le chlorure cuivreux se dépose en cristaux blancs, grenus. Ce sel se forme aussi quand on chauffe du chlorure cuivrique dans une cornue, expérience dans laquelle il se dégage d'abord de l'eau, puis du chlore; à la fin il reste une masse foncée, qui se fond en un liquide brun, et consiste alors en chlorure cuivreux anhydre. On peut encore préparer ce sel en mêlant deux parties de chlorure mercurique avec une de limaille de cuivre, et chauffant le mélange dans un vase distillatoire; il se dégage du mercure avec une petite quantité du sel en excès, et il reste dans la cornue une masse fondue, qui n'est pas volatile et devient, après le refroidissement, transparente et d'un jaune de succin. Boyle, qui fit la découverte de ce composé, l'appela *résine de cuivre.* On prétend qu'on l'obtient aussi quand on expose à la lumière du soleil du chlorure cuivrique dissous dans l'alcool, ou quand on mêle le chlorure cuivrique avec une dissolution de chlorure stanneux. Le chlorure cuivreux se dissout en brun dans l'acide hydrochlorique concentré, et l'eau le précipite de la dissolution sous forme d'une masse blanche, pesante. La couleur brune n'appartient pas à ce sel, mais provient, d'après Colin, d'une portion de chlorure cuivrique dépouillé de son eau de cristallisation par l'acide concentré. En continuant à faire digérer le chlorure cuivrique avec du cuivre, dans des vases bien fermés, on obtient un liquide transparent et incolore. Le sel précipité par l'eau, ne peut être séché que dans le vide. A l'air atmosphérique il s'oxide, se transforme en chlorure cuivrique basique et prend une couleur verte. Il

se dissout dans l'ammoniaque; la dissolution est incolore, et bleuit à l'air. Si l'on verse sur ce sel une dissolution de sulfate ferreux, le cuivre est réduit à l'état métallique. Il est probable, que le meilleur moyen d'obtenir les oxisels cuivreux, consiste à décomposer le chlorure cuivreux par les sels argentiques neutres. Quand on essaie de les préparer directement, en traitant l'oxide cuivreux par les acides, on obtient des sels cuivriques et du cuivre métallique.

Chlorure cuivrique (muriate de cuivre). On le prépare en dissolvant l'oxide cuivrique dans l'acide hydrochlorique. Il donne une dissolution verte, qui cristallise, après l'évaporation, en petites aiguilles vertes, très-solubles dans l'alcool. Exposées à l'action de la chaleur, ces aiguilles entrent en fusion, perdent leur eau de cristallisation et donnent une masse brune-jaunâtre, pulvérulente, qui reprend à l'air son eau et sa couleur primitive. A une température plus élevée, le sel est décomposé; il se dégage du chlore, et il reste du chlorure cuivreux. D'après Faraday, le sel anhydre absorbe rapidement le gaz ammoniaque, et se boursoufle en une masse bleue, pulvérulente, soluble dans l'eau, qui se fond par l'action de la chaleur, et abandonne le gaz ammoniaque. Une dissolution étendue de ce sel peut servir d'encre sympathique. L'écriture sèche et invisible prend une couleur jaune quand on la chauffe; mais ensuite la couleur ne disparaît pas totalement, parce que la chaleur chasse une petite portion d'acide, en sorte qu'il se forme un sel basique. On obtient aussi cette encre sympathique, en dissolvant dans l'eau parties égales de sulfate cuivrique et de sel ammoniac. Une dissolution alcoolique de ce sel, dans laquelle on met un peu de coton qu'on allume ensuite, brûle avec une belle flamme verte.

Chlorure cuivrique tribasique. On l'obtient en précipitant incomplètement le chlorure cuivrique par la potasse caustique. Il forme une poudre verte, mucilagineuse, qui, séchée et exposée à une douce chaleur, perd son eau de cristallisation et devient d'un brun de

foie. On a trouvé ce sel au Chili, à l'état de minéral cristallisé. Il est employé en peinture; on le prépare pour cet usage, en humectant de temps à autre des feuilles de cuivre, coupées en morceaux, avec de l'acide hydrochlorique ou avec une dissolution de sel ammoniac. Le cuivre se combine alors sous l'influence de la liqueur avec du chlore, et quand il est couvert d'une quantité suffisante de couleur, on verse de l'eau dessus, pour enlever la couleur, qu'on sèche ensuite. On l'appelle ordinairement *vert de Brunswick*, et il est très-propre à peindre des choses que l'on veut exposer à l'air et au soleil.

Le chlorure cuivrique forme, avec les *chlorures potassique et ammonique*, des sels doubles qui sont bruns à l'état anhydre, se dissolvent dans l'eau et se déposent de la dissolution en cristaux bleus, qui contiennent de l'eau combinée.

Iodure cuivreux. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, qui devient jaune par la calcination, et n'est pas sensiblement décomposée par le gaz hydrogène, dans lequel on la chauffe jusqu'au rouge naissant. En mêlant l'iodure cuivreux avec de l'oxide ferrique, manganique ou cuivrique, et exposant le mélange intime à une forte chaleur rouge, le sel abandonne l'iode, et le cuivre passe à l'état d'oxide cuivreux.

Iodure cuivrique. Ce sel ne paraît pas exister, ou du moins son existence repose sur des affinités très-faibles; car quand on mêle la dissolution d'un sel cuivrique avec la dissolution d'un iodure alcalin, il se précipite de l'iodure cuivreux, et de l'iode est mis en liberté dans la liqueur. Cependant il reste dans la dissolution une petite portion d'iodure cuivrique; car si l'on ajoute à la liqueur un sel ferreux, avant d'opérer la précipitation, la liqueur ne se charge pas d'iode libre, et quand il ne se précipite plus rien, elle est verte et donne, par la digestion avec du cuivre très-divisé, une nouvelle portion d'iodure cuivreux. L'iodure cuivrique paraît former avec l'oxide cuivrique un sel basique vert. On ignore

s'il forme des sels doubles avec les iodures alcalins; cependant l'existence de ces sels est probable.

Fluorure cuivreux. Ce sel prend naissance quand on verse de l'acide hydrofluorique sur de l'hydrate cuivreux. Celui-ci devient à l'instant même rouge comme du cuivre métallique, mais il ne se dissout pas dans un excès d'acide. Pour éviter que ce sel n'absorbe de l'oxigène, il faut le laver rapidement avec de l'alcool, le presser entre des doubles de papier et le sécher. Étant chauffé, il entre en fusion et paraît noir; mais en se refroidissant, il devient d'un rouge cinabre. Exposé, encore humide, à l'action de l'air, il jaunit d'abord, parce qu'il se forme du fluorure cuivrique, pendant que la moitié du cuivre passe à l'état d'hydrate cuivreux, dont la couleur jaune prédomine; quand l'hydrate cuivreux absorbe plus d'oxigène et se convertit en oxide cuivrique, il se forme du fluorure cuivrique basique, et la masse devient verte. Le fluorure se dissout en noir dans l'acide hydrochlorique. L'eau le précipite en blanc, mais quand il est en masse il est rose.

Fluorure cuivrique. Il est d'un bleu clair et peu soluble dans l'eau. Quand on introduit du carbonate cuivrique dans l'acide hydrofluorique, l'oxide cuivrique se dissout complètement et avec effervescence. Si l'on ajoute à la liqueur une nouvelle dose de carbonate, il se précipite une poudre saline, pesante. La liqueur continue à chasser l'acide carbonique des nouvelles portions de carbonate qu'on y ajoute, et il se forme un sel insoluble, qui se convertit en sel basique quand on le chauffe. En évaporant la liqueur bleue, acide, on obtient une croûte saline, bleue et irrégulière, qui n'affecte pas une forme cristalline plus régulière, même par une évaporation plus lente. En évaporant la liqueur, l'acide libre, qui tenait le sel en dissolution, se dégage. Quand on verse une petite quantité d'eau sur le sel cristallisé, il se dissout lentement, mais sans se décomposer; en étendant la dissolution, ou en la faisant digérer, le sel se décompose, la liqueur devient acide, et il reste un sel basique en non-

solution. Le fluorure cuivrique cristallisé contient de l'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à la quantité de ce gaz qui serait nécessaire pour transformer le cuivre en oxide cuivrique, comme 2 : 1. Le sel *basique* est vert, pulvérulent et insoluble dans l'eau. Le cuivre y est partagé également entre le fluor et l'oxigène, et il renferme une quantité d'eau dont l'oxigène est égal à la moitié de celui de l'oxide cuivrique. Les propriétés de ces sels ressemblent à celles des sels de nickel et de cobalt.

Fluorure cuivrico-potassique. Il forme des cristaux grenus, d'un jaune-pâle, qui sont très-solubles dans l'eau.

Fluorure cuivrico-aluminique. Il cristallise par l'évaporation spontanée en prismes d'un bleu verdâtre pâle, qui se dissolvent complètement dans l'eau, mais avec beaucoup de lenteur. L'ammoniaque en précipite une combinaison d'alumine et d'oxide cuivrique, à laquelle l'ammoniaque ne peut enlever l'oxide cuivrique.

Fluorure borico-cuivrique. On l'obtient en précipitant le fluorure borico-barytique par le sulfate cuivrique, filtrant la liqueur et l'évaporant à une douce chaleur. Le sel ne cristallise que quand la dissolution est arrivée à consistance sirupeuse, et se prend alors en une masse cristallisée en aiguilles, de couleur bleu-clair, qui attire rapidement l'humidité de l'air.

Fluorure silicico-cuivreux. C'est une poudre insoluble, d'un rouge cuivré, qui a le même aspect et se comporte à l'air de la même manière que le fluorure cuivreux.

Fluorure silicico-cuivrique. Il se dissout facilement dans l'eau et donne, par l'évaporation, des cristaux bleus, transparens, qui affectent la forme de rhomboëdres ou de prismes hexaëdres et qui s'effleurissent à l'air. Le sel cristallisé contient de l'eau combinée, dont l'oxigène est septuple de la quantité qui serait nécessaire pour transformer le cuivre en oxide cuivrique, et le sel effleuri retient une proportion d'eau dont l'oxigène est cinq fois cette quantité.

Fuorure titanico-cuivrique. On le prépare en mêlant les deux sels. Il forme des aiguilles d'un vert-bleuâtre pâle, très-solubles dans l'eau, qui se décomposent en partie en se dissolvant.

Cyanure cuivreux. Ce sel prend naissance quand on traite l'hydrate cuivreux par l'acide hydrocyanique. Il est blanc, et forme avec l'ammoniaque une dissolution incolore.

Cyanure cuproso-potassique. D'après Ittner, le cyanure potassique dissout le cyanure cuivrique et forme avec lui une dissolution d'un jaune clair. Mais, L. Gmelin a trouvé que dans ce cas le sel cuivrique est transformé en sel cuivreux, et que du cyanogène est, soit mis en liberté, soit décomposé. En évaporant la dissolution saturée on obtient de petits cristaux prismatiques, jaunes et transparens, d'une saveur amère et métallique. Exposé à l'action de la chaleur, ce sel perd un peu d'eau et devient blanc, puis se fond en un liquide, qui est bleu, vu par transparence, et brun, vu par réflexion. Il n'est pas décomposé au rouge naissant. Les alcalis sont sans action sur lui; les acides en précipitent du cyanure cuivreux, qui se dissout dans un excès d'acide, avec dégagement d'acide hydrocyanique. Le gaz sulfide hydrique le décompose difficilement et en précipite du sulfure cuivreux. Quand on mêle la dissolution de ce sel avec la dissolution d'un sel métallique, le métal dissous prend la place du potassium, et il se forme un cyanure double, dans lequel le cuivre est un des métaux. L'*or* forme, dans la dissolution du cyanure cuproso-potassique, un précipité vert, qui devient d'un vert jaunâtre. L'*argent* y produit un précipité brun-noirâtre, auquel l'acide nitrique enlève le cuivre, en sorte que la couleur du précipité devient plus claire et à la fin blanche; il ne reste alors que du cyanure argentique. Le cyanure cuproso-potassique précipite les sels *ferreux* en jaune-verdâtre; le précipité qu'il produit dans les *sels ferriques*, n'est qu'un mélange d'oxide ferrique et de cyanure cuivreux. Le précipité qu'on obtient par le *plomb* est d'un vert clair;

le *zinc*, le *bismuth* et le *manganèse* sont précipités en jaune clair. Les acides décomposent tous ces précipités, et les dissolvent avec dégagement d'acide hydrocyanique; le cyanure double cuivreux et ferreux donne du cyanure ferreux, qui bleuit à l'air. Les précipités que donnent les sels *stanneux* et *stanniques* consistent en un simple mélange de cyanure cuivreux et d'oxide stannique. La proportion relative entre le cuivre et les autres métaux qui forment ces cyanures doubles, n'a pas encore été déterminée avec exactitude.

D'après L. Gmelin, il existe un deuxième cyanure cuproso-potassique, lequel est blanc. On l'obtient en précipitant le sulfate cuivrique par le cyanure potassique, et lavant le précipité, jusqu'à ce qu'il soit devenu d'un jaune serin par l'oxidation. On le dissout alors dans le cyanure potassique, et on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée. On obtient ainsi des prismes rhomboïdaux, incolores, transparens, qui ne contiennent point d'eau, entrent facilement en fusion, et décrépitent légèrement. Le sel fondu ressemble au sel double précédent. On ne connaît pas encore la différence qui existe dans la composition de ces deux sels.

Cyanure cuivrique. On l'obtient en versant de l'acide hydrocyanique sur l'hydrate cuivrique. Le carbonate cuivrique est également décomposé par l'acide hydrocyanique. La combinaison est pulvérulente, d'un jaune intense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide hydrochlorique, et précipitée par l'eau de cette dissolution. Lorsqu'on mêle du nitrate cuivrique avec du cyanure ammonique, il se dégage du gaz cyanogène, et il se forme un précipité d'un vert-jaunâtre vif, qui ne change pas de couleur quand on le sèche avec précaution. Si on le fait bouillir dans l'eau, quelques instans après la précipitation, il devient d'un jaune isabelle.

Cyanure ferroso-cuivrique. Il est précipité par le cyanure ferroso-potassique, sous forme d'une belle poudre brune, qui peut être employée en peinture. Il ne se dissout pas dans les acides, et seulement en partie dans

l'ammoniaque; la potasse caustique le décompose. L'acide sulfurique concentré et froid, lui donne une couleur blanche, qui repasse au brun quand on étend la liqueur. Le cyanure ferroso-potassique est un réactif si sensible pour découvrir les sels de cuivre, qu'il décèle la présence d'une partie de cuivre dissoute dans 60,000 parties de liquide.

Sulfocyanure cuivreux. On l'obtient sous forme d'une masse insoluble, en faisant digérer l'hydrate cuivreux avec du sulfocyanure potassique, tandis qu'on ajoute au mélange de petites portions d'un acide, avec la précaution de ne pas mettre un excès de ce dernier. La combinaison est blanche, insoluble dans l'eau et dans les acides; l'acide hydrochlorique, même bouillant, exerce peu d'action sur elle. Elle est très-combustible. La potasse caustique en sépare de l'hydrate cuivreux.

Sulfocyanure cuivrique. Il se dissout en vert dans l'eau. Nombre de corps désoxidans le décomposent : ils précipitent du sulfocyanure cuivreux, et mettent en liberté de l'acide hydrosulfocyanique qui se dissout dans la liqueur. De ce nombre sont les sels cuivreux, ferreux et stanneux, l'acide sulfureux et les sulfites.

B. *Oxisels de cuivre.*

a. Sels à base d'oxide cuivreux.

Sulfate cuivreux. Quand on traite le cuivre par l'acide sulfurique concentré, il reste en non-solution une poudre noire qui, lavée et séchée rapidement, se dissout dans l'acide nitrique avec dégagement de gaz oxide nitrique, et qui paraît être du sulfate cuivreux.

Sulfite cuivreux. Si l'on verse de l'acide sulfureux sur de l'oxide cuivrique, il se forme du sulfate cuivrique qui se dissout, et du sulfite cuivreux qui reste en non-solution, sous forme d'une poudre cristalline de belle couleur rouge. On obtient ce sel également, en précipitant le sulfite potassique ou sodique, à la chaleur

de l'ébullition, par du sulfate cuivrique. En faisant bouillir le sulfite cuivreux pendant long-temps dans l'eau, on parvient à lui enlever tout l'acide.

Sulfite cuivroso-potassique. Ce sel double se précipite, sous forme d'une poudre jaune, quand on mêle des dissolutions modérément étendues de sulfite potassique et de nitrate cuivrique. Il est décomposé par un lavage long-temps continué, et très-promptement quand on le fait bouillir avec de l'eau, qui dissout du sulfite potassique, et laisse le sel cuivreux coloré en rouge, de sorte que celui-ci se précipite seul d'une dissolution chaude. Sa formation dépend de ce qu'une partie de l'acide sulfureux se convertit en acide sulfurique, aux dépens de l'oxide cuivrique. D'après Chevreul, la potasse y contient deux fois autant d'oxigène que l'oxide cuivreux.

Hyposulfite cuivreux. Selon Herschel, on l'obtient en faisant digérer un hyposulfite soluble avec du carbonate cuivrique. Ce sel est soluble dans l'eau, incolore, d'une saveur douce avec un arrière-goût semblable à celui du jus de réglisse; l'ammoniaque ne le précipite pas, et il n'en est pas coloré, à moins qu'on ne donne accès à l'air, cas dans lequel la dissolution bleuit de suite.

Carbonate cuivreux. On l'obtient, d'après Colin, en versant goutte à goutte une dissolution de chlorure cuivreux dans l'acide hydrochlorique, dans une dissolution de carbonate sodique. Il se forme un précipité jaune, qu'on sèche dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. A l'air, ce sel s'oxide peu à peu, et se transforme en sous-carbonate cuivrique, mais il se conserve très-bien en vases clos.

Acétate cuivreux. On l'obtient en distillant de l'acétate cuivrique, expérience pendant laquelle le sel cuivreux se sublime en une masse volumineuse, blanche, semblable à de la neige. A l'air, il se décompose promptement et prend une couleur verte. Quelquefois le vert-de-gris, ou sous-acétate cuivrique du commerce, contient

en mélange de l'acétate cuivreux, et c'est de ce sel que provient le résidu rouge d'oxide cuivreux qui se forme assez souvent quand on dissout du vert-de-gris dans du vinaigre distillé, parce que le sel cuivreux cède pendant la digestion son acide à l'oxide cuivrique du soussel, celui-ci étant une base plus forte que l'oxide cuivreux.

Sélénite cuivreux. Il est blanc et insoluble : on l'obtient en versant de l'acide sélénieux sur l'hydrate cuivreux.

Sels à base d'oxide cuivrique.

Sulfate cuivrique. On l'obtient en dissolvant le cuivre, à l'aide de l'ébullition, dans de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau. L'acide est décomposé, et il se dégage du gaz acide sulfureux. Après avoir été évaporée, la dissolution donne des cristaux de sulfate cuivrique, qui sont d'un bleu saphir, s'altèrent peu à l'air, et se dissolvent dans quatre parties d'eau froide et dans deux parties d'eau bouillante. Ce sel contient 36 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est cinq fois celui de la base. A l'air chaud, il s'effleurit, abandonne $\frac{2}{5}$ de cette eau, perd sa transparence, et devient d'un bleu clair. A 40° et au-dessus il perd peu à peu toute son eau, devient blanc et se réduit en poudre au moindre contact. A une température plus élevée, il entre d'abord en fusion et se convertit ensuite en une masse saline, blanche; en continuant à le chauffer pendant long-temps, on parvient à en chasser tout l'acide sulfurique. On ne connaît aucun sursel d'acide sulfurique et d'oxide cuivrique; mais, quelques chimistes regardent le sulfate neutre comme un sel acide. Dans le commerce on trouve, sous le nom de *vitriol bleu* ou *vitriol de Chypre*, une espèce de sulfate cuivrique, qui contient souvent du zinc et toujours du fer. En grand on le prépare de la manière suivante : on chauffe du vieux cuivre jusqu'au rouge, dans un fourneau réverbère ; dès que tout le métal est arrivé à cette température, on pousse le tiroir, on ferme les courans

d'air, et on ajoute au cuivre du soufre, dont on met un peu plus d'un quart du poids du cuivre. Dès que le cuivre s'est combiné avec le soufre, on ouvre les courans d'air, et on chauffe la masse jusqu'au rouge; après quoi on ferme le fourneau incomplètement, et on laisse refroidir la masse au milieu du fourneau. Le soufre et le cuivre s'oxident alors à une température qui ne suffit pas pour chasser l'acide. On lessive la masse froide, on traite de nouveau le résidu par le soufre, on le grille comme la première fois, et on le lessive avec la même eau; on continue ainsi jusqu'à ce que la liqueur soit assez concentrée, après quoi on l'évapore dans des vases en plomb, pour la faire cristalliser. On verse la liqueur chaude et trouble dans un réservoir en bois, construit sans clous ni objets en fer; pendant le refroidissement, elle s'éclaircit, et la liqueur limpide est soutirée et reçue dans d'autres réservoirs, où elle cristallise. D'après les essais de Bischof, la liqueur chaude contient une petite portion de sulfate cuivreux qui s'y trouve tant en dissolution qu'en suspension. Ce sel se transforme peu à peu en sel cuivrique, en déposant du cuivre métallique, qui forme ordinairement une végétation, laquelle part de l'extrémité d'une des douves, dont se compose le réservoir; après quoi le cuivre continue, par suite d'une action électrique, à se déposer à cet endroit, de sorte qu'il se forme quelquefois de grandes masses cohérentes, si l'on n'enlève pas à temps la végétation métallique. Du vitriol de cuivre, qui contient du fer, devient plus pur quand on le calcine doucement, et qu'on le remue, pendant la calcination, avec un crochet de cuivre. Le fer passe alors à l'état d'oxide ferrique, et abandonne l'acide sulfurique avec lequel il était combiné; la poudre de vitriol de cuivre calcinée est dissoute dans l'eau, et la dissolution évaporée. La plus grande partie de l'oxide ferrique reste alors en non-solution. Quand ce sel contient une grande quantité de fer, on précipite le cuivre, en mettant du fer dans la dissolution. C'est ainsi qu'à Fahlun on fait passer l'eau des mines, qui est chargée

de cuivre, sur du vieux fer, jusqu'à ce que tout le cuivre soit précipité sur le fer.

Sulfate tricuivrique. On l'obtient en faisant digérer une dissolution de sulfate cuivrique avec de l'hydrate cuivrique. C'est une poudre verte; sa composition est telle, que l'acide, la base et l'eau y contiennent la même quantité d'oxigène. Le précipité que forme la potasse dans la dissolution du sulfate cuivrique, ressemble au sel précédent; mais il en diffère par sa composition qui est encore problématique.

Sulfate cuprico-potassique. Il forme de gros cristaux bleus, réguliers, contenant 24,42 pour cent d'eau de cristallisation. Dans ce sel, les deux bases renferment la même quantité d'oxigène et l'eau en contient six fois autant que chaque base. Privé d'eau et fondu, il cristallise pendant le refroidissement; mais au moment de se figer, il se réduit en poudre fine avec bouillonnement. Ce phénomène curieux se renouvelle toutes les fois que le sel est fondu. Lorsqu'on chauffe une dissolution de ce sel au-dessus de 60°, il se trouble, et dépose un sel double basique, d'une composition problématique, qui s'altère par l'édulcoration.

Sulfate cuprico-ammonique. Ce sel double est très-soluble, et forme des cristaux bleus. Les deux bases y saturent la même quantité d'acide, et l'eau de cristallisation, qui s'élève à 34,45 pour cent, contient huit fois autant d'oxigène que l'oxide cuivrique. Si l'on ajoute de l'alcool à une dissolution de sulfate cuivrique dans l'ammoniaque caustique, il se forme un précipité cristallin, bleu foncé, qui est du *sulfate cuprico-ammonique tribasique.* A l'air, ce sel se décompose peu à peu, exhale de l'ammoniaque, devient bleu-clair et enfin vert. Étant soumis à la distillation, il se décompose, donne de l'ammoniaque et du sulfite ammonique, tandis qu'il reste dans la cornue un mélange de sulfates cuivrique et cuivreux. Le sel double est très-soluble dans l'eau, mais la dissolution se décompose, quand on l'étend de beaucoup d'eau; il se précipite de l'hydrate cuivrique, et il reste dans la

liqueur du sulfate ammonique, avec un excès d'ammoniaque. Ce sel est employé en médecine, et connu, dans les pharmacies, sous le nom de *cuivre ammoniacal.* Il est composé de 32,58 parties d'acide sulfurique, 32,22 d'oxide cuivrique, 27,89 d'ammoniaque et 7,31 d'eau; par conséquent l'oxide cuivrique et l'acide sulfurique s'y trouvent dans le même rapport que dans le sulfate cuivrique neutre, et la proportion d'ammoniaque est telle, que cet alcali sature deux fois autant d'acide que l'oxide cuivrique.

Sulfate cuprico-cobaltique. D'après Liebig on l'obtient en dissolvant ensemble les deux sels, et évaporant la dissolution jusqu'au point de cristallisation. Il a la même forme et contient les mêmes multiples d'eau, que le sel cobaltique simple. L'oxigène de l'oxide cobaltique y est à celui de l'oxide cuivrique comme 2 : 1.

Hyposulfate cuivrique. 1° *Hyposulfate neutre.* On le prépare, d'après Heeren, en décomposant le sulfate cuivrique par l'hyposulfate barytique. Il cristallise en petits prismes, est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et légèrement efflorescent à l'air sec. Quand on le chauffe il décrépite fortement. Les cristaux contiennent 24,47 pour cent d'eau dont l'oxigène est quadruple de celui de l'oxide cuivrique.

2° *Hyposulfate basique.* On l'obtient sous forme d'un précipité vert-bleuâtre, quand on ajoute une petite quantité d'ammoniaque à la dissolution du sel neutre. Il est peu soluble dans l'eau, et verdit le sirop de violettes. Quand on le chauffe il devient d'un jaune d'ocre. Il contient environ 13 pour cent d'eau.

Soushyposulfate cuivrico-ammonique. On l'obtient en sursaturant d'ammoniaque le sel simple. Le sel double se dépose de la dissolution bleu foncé en petits cristaux de la même couleur. Il se dissout assez difficilement dans l'eau, et ne s'altère pas à l'air.

Le *sulfite* et l'*hyposulfite cuivriques* n'existent pas.

Nitrate cuivrique. Il forme une belle dissolution bleue, qui cristallise après l'évaporation. Les cristaux

attirent l'humidité atmosphérique, et se dissolvent aisément dans l'alcool. Le sel détone légèrement, quand on le jette sur des charbons ardens, ou quand, après l'avoir mêlé avec du phosphore, on le frappe fortement. Lorsqu'on l'enveloppe solidement dans une feuille d'étain très-mince, et qu'on place le tout dans un endroit modérément chauffé, l'étain s'oxide avec une telle violence, qu'assez souvent certains points de la masse entrent en ignition. Si l'on plonge un morceau de papier dans la dissolution alcoolique de ce sel, et qu'on le tienne ensuite devant le feu, il s'enflamme à une température, qui serait insuffisante pour faire fondre l'étain.

Nitrate tricuivrique. On l'obtient, soit en chassant l'acide du sel neutre, à une chaleur modérée, soit en mêlant ce sel avec un alcali caustique, en ayant soin de ne pas mettre celui-ci en excès. Il est insoluble et d'un vert-clair. On obtient ce même sel, en faisant bouillir une dissolution de nitrate cuivrique avec du cuivre métallique. Il contient 5 pour cent d'eau, dont l'oxigène est $\frac{1}{3}$ de celui de l'oxide cuivrique.

Nitrate cuivrico-ammonique. Il forme un sel très-soluble, cristallisable. En poussant trop loin l'évaporation de la liqueur, le sel brûle avec détonation et brise le vase, même quand il est mêlé avec d'autres sels. On obtient un soussel double en plaçant sous une cloche de verre, dans deux vases ouverts, une dissolution concentrée de nitrate cuivrique et une autre, également concentrée, d'ammoniaque. Au bout de quelques heures le sel basique se dépose de la dissolution de cuivre, sous forme d'une poudre cristalline, qui, reçue sur du papier et séchée, paraît d'un bleu tirant sur le pourpre, semblable à de l'indigo trituré. En dissolvant le sel dans l'eau chaude, jusqu'à saturation complète de la liqueur, il cristallise par le refroidissement. Jeté dans le feu, il se décompose sans détonation, mais avec un bruit semblable à celui produit par une fusée qui brûle.

Nitrite cuivrique. Il a été peu examiné. On l'obtient en décomposant le nitrite plombique par le sulfate cuivrique. La dissolution de ce sel est verte ; il se décompose

à l'air, surtout quand on le chauffe, et donne du nitrate.

Phosphate cuivrique. On l'obtient en décomposant le sulfate cuivrique par un phosphate soluble. C'est une poudre verte, insoluble, qui perd son eau de cristallisation et devient brune, quand on la calcine. D'après Duménil il contient un excès de base. Il se dissout dans un excès d'acide phosphorique, et le sel acide se dessèche en une masse verte, gommeuse. Dans la nature on trouve des sousphosphates cuivriques 2 et 5 basiques à l'état de fossiles verts, dont la surface noircit avec le temps, changement qui est dû à ce que le sel perd son eau de cristallisation.

Phosphate uranico-cuivrique sesquibasique. On le rencontre dans le règne minéral, cristallisé en tables vertes micacées. Les anciens minéralogistes lui avaient donné le nom de *chalkolithe.* Il contient de l'eau de cristallisation, et n'est pas décomposé par une douce calcination; à une température plus élevée, l'oxide uranique passe à l'état d'oxide uraneux. Dans ce sel l'oxide uranique contient deux fois, l'eau de cristallisation huit fois autant d'oxigène que l'oxide cuivrique. Les minéralogistes modernes l'ont assimilé à l'uranite (pag. 324), et, à la couleur près, les propriétés physiques de ces deux minéraux sont les mêmes.

Phosphite cuivrique. Il se précipite sous forme d'une poudre d'une belle couleur bleue. Quand on le chauffe, il donne d'abord de l'eau, puis du gaz hydrogène, et laisse une masse brune, fondue, contenant du phosphate cuivrique avec excès d'acide et du cuivre métallique.

Hypophosphite cuivrique. Il se dissout en bleu dans l'eau. Lorsqu'on chauffe la dissolution, qu'on la concentre dans le vide ou qu'on l'abandonne pendant longtemps à elle-même, le cuivre s'en précipite à l'état métallique. On ne peut donc obtenir ce sel qu'en dissolution étendue, et on prépare celle-ci en dissolvant l'hydrate cuivrique dans l'acide phosphoreux étendu.

Chlorate cuivrique. D'après Chenevix, on l'obtient en faisant passer un courant de chlore à travers un mélange d'hydrate cuivrique et d'eau. Il est soluble en vert

dans l'eau. La dissolution cristallise difficilement; les cristaux sont verts et déliquescens. En trempant un morceau de papier dans la dissolution de ce sel et le faisant sécher, il prend feu à une température peu élevée et brûle avec une flamme verte.

Iodate cuivrique. Il forme un précipité blanc.

Carbonate cuivrique. En précipitant un sel cuivrique par un carbonate alcalin, on obtient du *carbonate bicuivrique.* Précipité à froid, il forme une poudre bleuâtre, volumineuse, qui se rassemble par l'action de la chaleur en un dépôt plus pesant et vert. Dans cette circonstance la composition de ce sel paraît éprouver un changement, au moins sous le rapport de la quantité d'eau qu'il renferme; car, le sel volumineux, lavé à froid et séché avec précaution, laisse après la calcination moins d'oxide, quoiqu'il devienne en grande partie vert et plus pesant pendant le lavage. Le carbonate obtenu par ce moyen renferme toujours un excès de base, et l'acide et la base y contiennent la même quantité d'oxigène. Il est employé par les peintres, qui lui ont donné le nom de *vert minéral;* cette couleur devient très-belle par le lavage à l'eau bouillante; mais si on la fait bouillir pendant long-temps avec de l'eau, elle prend une teinte brune ou noire, et perd à la fois son eau et son acide carbonique. Le sel qui contient de l'eau se rencontre dans la nature; il est connu sous le nom de *malachite.* Il forme un minéral très-dur, qui peut être employé à la confection de différens décors, de dessus de table, etc. La nature offre aussi une combinaison anhydre qui est noire. Il n'a pas été possible de produire du carbonate cuivrique neutre, c'est-à-dire un sel, dans lequel l'acide carbonique contienne deux fois autant d'oxigène que la base; mais la nature nous présente cette combinaison dans l'*azur de cuivre.* Elle forme des cristaux d'un beau bleu-foncé et donne une poudre d'une belle couleur bleu-ciel, que les peintres connaissent sous le nom de *cendres bleues.* Ce minéral est composé de carbonate et d'hydrate cuivriques, et constitue une espèce de sel double dont la composition est analogue à

celle de la *magnesia alba*, et dans lequel la base est partagée entre l'eau et l'acide carbonique de telle manière, que celui-ci sature deux fois autant d'oxide cuivrique que celle-là. On prétend qu'à Londres, les affineurs d'or qui obtiennent beaucoup de nitrate cuivrique dans la précipitation de l'argent par le cuivre, ont trouvé un moyen d'imiter cette combinaison, mais dont ils font un secret. Pelletier qui avait cherché à préparer cette couleur, indique, pour l'obtenir, le moyen suivant : on mêle du nitrate cuivrique neutre avec du lait de chaux, qu'on y ajoute par petites portions, jusqu'à ce que tout soit précipité; le précipité vert est le soussel. On le lave bien, et quand il est à moitié sec, on le mêle avec 8 à 10 pour cent d'hydrate calcique; il prend alors la belle couleur bleue, qui lui est propre. On le sèche à une douce chaleur. Mais cette préparation n'est autre chose qu'un mélange d'hydrate cuivrique et d'hydrate calcique; ce dernier se transforme avec le temps en carbonate, et la couleur est en outre beaucoup plus pâle et moins bonne que celle des cendres bleues.

Carbonate cuprico-potassique. On l'obtient en dissolvant, à l'aide d'une douce chaleur, le carbonate cuivrique dans le bicarbonate potassique. Par l'évaporation spontanée la dissolution donne des cristaux bleus. Le carbonate cuivrique forme des sels doubles semblables avec la *soude* et l'*ammoniaque.*

Oxalate cuivrique. Il est insoluble dans l'eau, pulvérulent, bleu-clair et soluble dans un excès d'acide oxalique; en évaporant la dissolution, ce sel forme des cristaux verts.

Oxalate cuprico-potassique. Ce sel est soluble et s'obtient en faisant digérer une dissolution de bioxalate potassique avec de l'oxide cuivrique. Le sel double forme des cristaux bleus. Ce sel affecte deux formes cristallines différentes, celle d'aiguilles ou de prismes courts, et celle de tables épaisses. Le sel cristallisé en aiguilles est efflorescent, tandis que celui cristallisé en tables ne s'altère pas à l'air. Dans les deux sels le rapport de l'acide à la base est le même, mais le sel aciculaire con-

tient deux fois autant d'eau de cristallisation que le sel en tables, et il se convertit en ce dernier, en perdant par l'efflorescence la moitié de son eau de cristallisation. Le sel en tables est composé de 40,5 parties d'acide oxalique, 27 de potasse, 22 $\frac{1}{2}$ d'oxide cuivrique et 10 d'eau; le sel en aiguilles est composé de 36,46 parties d'acide oxalique, 25,04 de potasse, 20,5 d'oxide cuivrique et 18 d'eau, et perd par l'efflorescence 9 parties de cette dernière. La quantité d'eau totale contient quatre fois autant d'oxigène que chacune des bases, et par conséquent l'eau qui reste après l'efflorescence renferme seulement deux fois cette quantité d'oxigène. Les bases contiennent la même quantité d'oxigène.

Oxalate cuivrico-sodique. Selon Vogel, il donne un sel double, qu'on obtient, en versant une dissolution concentrée et chaude d'oxalate sodique dans une dissolution également concentrée et chaude de sulfate cuivrique. Le sel double se précipite d'abord, car il est peu soluble, mais il se redissout ensuite et cristallise, pendant le refroidissement ou par l'évaporation de la liqueur, en petits prismes quadrilatères, d'un bleu foncé, qui ne s'altèrent pas à l'air, mais deviennent au soleil, d'abord verts, puis noirs. Ce sel est composé de 46,48 parties d'acide oxalique, 19,02 de soude, 23,5 d'oxide cuivrique et 11,00 d'eau.

Oxalate cuivrico-ammonique. 1° *Sel neutre.* On l'obtient, en faisant digérer de l'oxalate cuivrique avec de l'eau et de l'oxalate ammonique. Il se dissout, et la liqueur évaporée donne de petits cristaux bleus. Ces cristaux ne se dissolvent plus dans l'eau. Exposés à une douce chaleur, ils donnent de l'eau et de l'ammoniaque, et détonent légèrement, quand on les chauffe brusquement. Dans ce sel les bases saturent des quantités égales d'acide oxalique, et l'eau contient trois fois autant d'oxigène que l'oxide cuivrique.

2° *Premier se tbasique.* On le prépare en dissolvant l'oxalate cuivrique dans l'ammoniaque caustique et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée. Il cristallise en prismes aplatis, d'un bleu foncé. A l'air, les

cristaux perdent 18 pour cent de leur poids. Dans ce sel l'acide n'est pas partagé également entre les deux bases. L'ammoniaque s'y trouve à l'état d'oxalate sesquibasique, et sature deux fois autant d'acide que l'oxide cuivrique, qui est à l'état d'oxalate tribasique. L'oxigène de l'eau de cristallisation est égal à celui de l'oxide cuivrique.

3° *Deuxième sel basique.* On l'obtient en faisant digérer de l'oxalate cuivrique avec une dissolution saturée du même oxalate dans l'ammoniaque caustique. Dans ce cas, l'oxalate cuivrique se transforme en une poudre bleue, qui ne s'altère pas à l'air. Exposé à l'action de la chaleur, le sel dégage de l'ammoniaque et brûle. Dans ce sel, qui ne contient point d'eau combinée, les deux bases sont à l'état d'oxalate sesquibasique, mais l'oxide cuivrique sature deux tiers de l'acide. Tous ces oxalates doubles ont été analysés par Vogel à Bayreuth.

Borate cuivrique. Précipité par le borax, il forme une poudre vert-pâle, insoluble, qui se décompose en partie pendant le lavage, se dissout dans les acides, et se fond au feu en un verre opaque, vert.

Silicate cuivrique. On le prépare en précipitant des sels de cuivre par la liqueur des cailloux (v. pag. 419, t. III). Cette combinaison se rencontre dans la nature, quoique rarement. On l'appelle *dioptase;* elle contient de l'eau combinée et cristallise en beaux prismes hexaëdres transparens et verts. D'après l'analyse de Hess, l'oxide cuivrique et l'eau y contiennent une égale quantité d'oxigène, et l'acide silicique en renferme deux fois autant que chacun d'eux.

Acétate cuivrique. On l'obtient en dissolvant l'oxide cuivrique dans l'acide acétique, et faisant évaporer la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Il forme de beaux cristaux d'un vert foncé, dont la surface s'effleurit à l'air. Ces cristaux exigent 5 parties d'eau bouillante pour leur dissolution complète, et se dissolvent en petite quantité dans l'alcool. Quand on chauffe ce sel à l'air libre, il prend feu et brûle avec une belle flamme verte, très-intense. En raison de sa belle couleur verte, on em-

ploie cette combinaison en peinture. On la rencontre dans le commerce sous le nom très-impropre de *vert-de-gris distillé*. En distillation, ce sel est décomposé, abandonne d'abord son eau de cristallisation, puis de l'acide acétique, et laisse un mélange de charbon, de cuivre et d'oxide cuivreux; 16 onces de sel donnent 3 onces d'eau et 6 onces $\frac{1}{2}$ d'acide; ce dernier se réduit, par une seconde distillation, à 5 onces $\frac{1}{2}$; 1 once d'acide se dégage à l'état de gaz, et on trouve dans la cornue un résidu de 5 onces $\frac{3}{4}$. Ce sel contient 9 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est égal à celui de l'oxide cuivrique. En laissant réagir pendant long-temps, au contact de l'air, l'acide acétique sur du cuivre, une partie de ce dernier se dissout; c'est pour cela qu'on étame les vases de cuivre dont on se sert dans les cuisines. L'acide acétique ne dissout pas de cuivre pendant la cuisson; mais quand on laisse refroidir le tout, et que l'air peut, à travers la liqueur, pénétrer jusqu'au cuivre, une partie de ce dernier se dissout. Il faut donc se garder de laisser refroidir des mets dans des vases de cuivre, et de les y laisser séjourner, après que la cuisson est terminée.

L'acide acétique se combine en plusieurs proportions avec l'oxide cuivrique.

1° *Acétate bicuivrique* (vert-de-gris). D'après Chaptal, le vert-de-gris se prépare à Montpellier de la manière suivante. On fait fermenter le marc de raisin, et quand la fermentation acide commence, on place ce marc par couches alternatives avec des lames de cuivre dans des pots de grès. La surface des lames de cuivre a préalablement été attaquée par une dissolution de vert-de-gris dans l'eau; et avant d'exposer les lames à l'action du marc de raisin, on les chauffe jusqu'à ce qu'on ne puisse plus y tenir la main. Au bout de trois semaines elles sont ordinairement bonnes à être retirées; on les enlève donc, on les mouille avec de l'eau, et on les expose à l'air pendant quelques jours. Le vert-de-gris ainsi obtenu, est bleu. A Grenoble on prépare le vert-de-gris en arrosant le cuivre de vinaigre, et en Suède on

empile les lames de cuivre entre des morceaux de drap épais, qui a été préalablement trempé dans du vinaigre. Le vert-de-gris ainsi obtenu, est vert. Je croyais autrefois que dans la préparation de ce sel, il se formait d'abord de l'acétate cuivreux, et que celui-ci s'oxidait à l'air, et se transformait en sel cuivrique, par une réaction que les minéralogistes connaissent sous le nom d'*épigénie* (v. pag. 263, t. III), et en vertu de laquelle le sel cuivreux solide s'oxiderait, et les élémens seraient retenus mécaniquement dans des proportions, dans lesquelles ils ne pourraient pas se combiner si leur mouvement était libre. J'avais trouvé que quand on chauffait graduellement du vert-de-gris, dans des vases distillatoires, on obtenait à une certaine époque un sublimé blanc d'acétate cuivreux, qui remplissait quelquefois la voûte de la cornue sous forme d'un assemblage de cristaux légers lanugineux. J'ai exposé ce sublimé à l'air humide, afin d'obtenir la base et l'acide combinés dans les mêmes proportions que dans le vert-de-gris, mais il ne s'est pas altéré. J'empilai des lames de cuivre pur, couvertes d'une pâte composée d'acétate cuivrique neutre et d'eau, et je les laissai dans cet état pendant deux mois, au milieu d'un air humide, qu'on renouvelait quelquefois, mais qui était toujours saturé d'humidité. Au bout de ce temps, les lames étaient couvertes d'une croûte de petits cristaux bleus, à éclat soyeux, qui n'étaient autre chose que du vert-de-gris. Cette expérience est contraire à l'idée d'une épigénie.

Le vert-de-gris contient souvent en mélange des corps étrangers, provenant principalement des raisins, de leurs cosses et des grains. Le vert-de-gris du commerce se présente, ainsi que je l'ai déjà dit, sous deux aspects différens; il est tantôt d'un bleu clair, et se compose alors d'une foule de paillettes cristallines, qui donnent une belle poudre bleu-clair; tantôt verdâtre, et alors il est d'une apparence moins cristalline. Dans le vert-de-gris bleu, l'acide contient une fois et demie, et l'eau de cristallisation quatre fois autant

d'oxigène que l'oxide cuivrique, c'est-à-dire qu'il est composé de 43,34 parties d'oxide cuivrique, 27,45 d'acide acétique, et 29,21 d'eau. Je ferai connaître plus tard les circonstances qui paraissent prouver qu'un sel dans lequel l'oxigène de l'acide est une fois et demie celui de la base ne constitue pas une combinaison aussi simple qu'on pourrait le croire au premier instant, et qu'il serait peut-être plus conséquent de regarder le vert-de-gris comme une combinaison d'acétate cuivrique neutre, d'hydrate cuivrique et d'eau de cristallisation ; en admettant cette manière de voir, la moitié de l'oxide cuivrique se trouve dans le vert-de-gris à l'état d'hydrate. La facilité avec laquelle ce sel se décompose, s'accorde avec cette dernière hypothèse. Quand on le chauffe jusqu'à 60°, il change de couleur, perd de l'eau et laisse 76,5 pour 100 d'une masse verte, qui consiste en un mélange d'acétate neutre et d'acétate tribasique, contenant tous deux de l'eau de cristallisation ; dans le dernier sel, l'oxigène de l'acide est égal à celui de l'oxide, et il contient $\frac{3}{4}$ de l'oxide cuivrique du vert-de-gris. Si l'on verse de l'eau sur du vert-de-gris, il se réduit en une pâte molle, l'eau devient bleue, et laisse en non-solution une foule de paillettes cristallines, bleues. En traitant le vert-de-gris par l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus rien, le résidu devient plus foncé, et à la fin noir. Ce phénomène tient à ce que le vert-de-gris est décomposé par l'eau, qui dissout 0,1 partie de l'oxide cuivrique à l'état d'acétate neutre, et 0,3 partie à l'état d'un soussel soluble, dans lequel l'acide contient deux fois autant d'oxigène que la base ; tandis qu'elle laisse 0,6 partie de l'oxide cuivrique sous forme d'un sel insoluble, dans lequel l'oxigène de l'acide est égal à celui de la base. Ce sel finit par devenir noir, parce qu'il se forme un sel encore plus basique, qui prend immédiatement naissance quand on mêle et qu'on fait bouillir du vert-de-gris avec de l'eau.

2° *Acétate sesquicuivrique.* On peut l'obtenir par deux moyens. 1° Quand on traite le vert-de-gris par

l'eau, et qu'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, ce sel commence à s'effleurir sur les bords du vase, sous forme d'une masse bleue non cristalline. 2° On mêle une dissolution concentrée bouillante du sel neutre avec de l'ammoniaque, en ajoutant celle-ci par petites portions jusqu'à ce que le précipité, qui se forme au moment où les liquides se mêlent, soit redissous. Par le refroidissement de la liqueur, le sel se dépose sous forme d'un magma non cristallin, qui remplit tout le volume du liquide. On le jette sur un filtre, on le presse entre des doubles de papier, et on le lave avec de l'esprit-de-vin, qui ne le dissout pas. En versant de l'alcool dans la liqueur filtrée, on obtient une nouvelle quantité de ce sel, qui se précipite alors en paillettes cristallines. Ce sel s'altère peu quand on l'expose à la température de 100°; il en devient un peu plus vert, et perd 10 pour 100 de son poids. Il est soluble dans l'eau; la dissolution dépose, quand on la chauffe, le sel basique brun, et devient neutre. Dans ce sel, l'acide et l'eau contiennent chacun deux fois autant d'oxigène que l'oxide cuivrique; mais il en perd exactement la moitié quand on le chauffe jusque près de 100°, après quoi la quantité d'oxigène de l'eau est égale à celle de l'oxide. Avant d'avoir été chauffé, il est composé de 43,24 parties d'oxide cuivrique, 37,14 d'acide acétique, et 19,62 d'eau. Le mélange de ce sel avec le sel suivant constitue les espèces de vert-de-gris dont la nuance est verte. Les deux espèces de vert-de-gris contiennent la même quantité d'oxide cuivrique, mais l'espèce verte est préférable comme couleur, en ce que, quand on la sèche à une douce chaleur, qui n'excède pas 100°, elle perd tout au plus 10 pour 100 de son poids, et ordinairement moins, tandis que l'espèce bleue perd, dans les mêmes circonstances, 25 pour 100 de son poids, et verdit. En chimie, l'espèce verte est également préférable, parce qu'elle contient plus d'acide acétique.

3° *Acétate tricuivrique.* On l'obtient par plusieurs procédés; par exemple, en traitant le vert-de-gris par l'eau, ou en précipitant le sel neutre par l'ammoniaque

caustique, ou le faisant macérer avec de l'hydrate cuivrique. Si l'on mêle de l'acétate cuivrique avec une quantité d'ammoniaque insuffisante pour redissoudre du précipité, on obtient le sel tricuivrique sous forme d'un précipité, qui devient bleu par le lavage. Lorsqu'au contraire, on mêle les liqueurs bouillantes et à l'état concentré, il se produit un précipité pesant, grenu, d'un vert grisâtre sale, qui est le même sel. L'acétate tribasique est la plus stable de toutes les combinaisons de l'oxide cuivrique avec l'acide acétique. Sa composition est telle, que l'acide et l'oxide renferment la même quantité d'oxigène, tandis que l'eau en contient moitié moins; c'est-à-dire que ce sel est composé de 64,32 parties d'oxide cuivrique, 27,33 d'acide acétique, et 7,35 d'eau.

4° *Acétate surbasique.* On le prépare en étendant d'eau la dissolution du sel basique soluble, et la chauffant ensuite; plus la liqueur est étendue, moins on a besoin de chauffer, en sorte que ce sel se forme déjà entre 20° et 30°, quand la liqueur est très-étendue. Même la dissolution étendue du sel neutre dépose de l'acétate surbasique quand on la fait bouillir. Tant que le sel est au milieu de la liqueur, il paraît d'un brun de foie; mais après avoir été recueilli sur un filtre, il est noir, et colore fortement les corps avec lesquels on le touche. Quand on le lave pendant long-temps avec de l'eau, il finit par passer à travers le filtre sous forme d'un liquide trouble; une partie se dissout réellement, et donne, par l'évaporation de la liqueur, un enduit transparent, incolore et mince, qui a l'apparence d'un vernis. Chauffé, ce sel brûle avec une légère détonation, et en lançant des étincelles. L'acétate de cuivre surbasique est composé de 92,3 pour 100 d'oxide cuivrique, 2,45 pour 100 d'acide acétique, et 5,25 pour 100 d'eau; c'est-à-dire que l'oxide cuivrique y contient 16 fois, et l'eau 4 fois autant d'oxigène que l'acide acétique. Ure a remarqué que les sousacétates cuivriques se dissolvent dans le sucre. Le vert-de-gris exige 48 fois son poids de sucre pour se dissoudre complètement; la dissolution est

verte, et résiste, d'après ce chimiste, même à l'action des réactifs les plus énergiques, tels que l'ammoniaque, le cyanure ferroso-potassique et le gaz sulfide hydrique.

Tartrate cuivrique. On l'obtient, soit en faisant digérer pendant long-temps du cuivre avec une dissolution d'acide tartrique, soit en dissolvant l'oxide cuivrique dans cet acide. En évaporant la dissolution, le tartrate se dépose en cristaux d'un vert bleuâtre foncé.

Tartrate cuivrico-potassique. Ce sel double est soluble dans l'eau, et forme des cristaux d'un bleu-vert foncé, dont la dissolution sert dans l'enluminure des cartes. Ordinairement cette dissolution est préparée avec du vert-de-gris et de la crême de tartre. La masse saline desséchée, pulvérulente, est employée en peinture.

Pyrotartrate cuivrique. Il se précipite sous forme d'une belle poudre vert-foncé.

Citrate cuivrique. Il est soluble dans l'eau bouillante, et se dépose, pendant le refroidissement de la liqueur, en cristaux vert-clair.

Malate cuivrique. Il se dessèche, soit à l'état neutre, soit à l'état de sursel, en un vernis vert, inaltérable à l'air. La potasse caustique ne le précipite pas complètement.

Mucate cuivrique. Il est insoluble et se précipite sous forme d'une poudre verte.

Pyromucate cuivrique. Il est peu soluble dans l'eau, et forme de petits cristaux bleus verdâtres.

Benzoate cuivrique. Ce sel est peu soluble, forme de petits cristaux aigus, d'un vert foncé, et ne se dissout point dans l'alcool.

Gallate cuivrique. Il forme un précipité jaune-brunâtre, qui est soluble dans l'acide nitrique.

Formiate cuivrique. Il donne des cristaux d'un vert bleuâtre, qui affectent la forme de prismes hexaèdres aplatis, s'effleurissent à l'air, et exigent 8 $\frac{1}{2}$ parties d'eau froide pour leur dissolution complète. Le formiate cuivrique est très-peu soluble dans l'alcool, auquel il communique cependant une teinte bleuâtre. Il entre en

fusion quand on le chauffe, mais il ne se décompose qu'à une très-haute température; dans ce cas l'acide formique est détruit et il reste du cuivre métallique.

Succinate cuivrique. Il forme des cristaux d'un vert pâle, et se convertit par la digestion avec de l'oxide cuivrique, en un soussel vert-pâle, insoluble dans l'eau.

Fulminate cuivrique. On le prépare, en faisant bouillir le fulminate argentique ou mercureux avec un excès de cuivre bien divisé, filtrant la liqueur et l'évaporant à une douce chaleur; le sel cristallise alors en belles aiguilles vertes. Quelquefois on l'obtient sous forme d'une poudre verte. Chauffé, il fait explosion, mais moins fortement que le sel argentique, et en produisant une flamme verte. Il se dissout très-difficilement dans l'eau. Quand on mêle du sulfate cuivrique avec du fulminate sodico-argentique, il se forme un précipité vert, qui est du *fulminate sodico-cuivrique.* Ce sel double ne fait pas explosion.

Séléniate cuivrique. Il ressemble parfaitement au sulfate, sous le rapport de la couleur, de la forme, de la solubilité et des multiples d'eau de cristallisation.

Sélénite cuivrique. Il est vert et insoluble. Quand on mêle une dissolution chaude d'un sel cuivrique avec une dissolution de bisélénite ammonique, on obtient un précipité jaunâtre, caséeux, qui se tasse après quelques instans et forme alors une masse de petits grains cristallins, à éclat soyeux, d'une belle couleur bleuâtre. Ces grains consistent en sélénite cuivrique neutre, et ne se dissolvent ni dans l'eau ni dans un excès d'acide sélénieux. Chauffé, ce sel abandonne son eau de cristallisation et devient d'un brun de foie; à une température plus élevée il fond, devient noir, entre en ébullition, et donne un sublimé d'acide sélénieux.

Le *soussélénite cuivrique* forme une poudre d'un vert pistache, qui devient noire par la calcination et abandonne d'abord de l'eau, puis de l'acide sélénieux.

Arséniate cuivrique. On l'obtient, par précipitation,

à l'aide d'un arséniate alcalin, sous forme d'une poudre verte, insoluble. On le rencontre dans la nature à l'état de beaux cristaux verts, de différentes formes cristallines. Chenevix a fait l'analyse de cinq espèces de ce sel, qu'il trouva composées des mêmes élémens, mais en proportions différentes, résultat qu'il faut plutôt attribuer à l'imperfection de l'analyse qu'à l'existence de tous ces composés. Cependant ces essais font voir clairement que l'acide arsenique forme avec l'oxide cuivrique un sel neutre et plusieurs sels basiques. En outre on a lieu de présumer que quelques-uns des sels examinés par Chenevix, contenaient de l'acide phosphorique ou même de l'acide arsénieux. Chenevix précipita une dissolution neutre de nitrate cuivrique par de l'arséniate ammonique, et obtint ainsi un précipité vert; la liqueur fut filtrée et évaporée jusqu'à un certain point, puis mêlée avec de l'alcool, qui y produisit un précipité bleuâtre. Chenevix regarde le premier précipité comme un sel neutre, le dernier comme un sel acide; mais, d'après l'analyse qu'il fit de ces sels, le dernier est neutre et le premier contient un excès de base. Une analyse des combinaisons de l'acide arsenique avec l'oxide cuivrique, surtout de celles qu'on rencontre dans la nature, ferait disparaître les incertitudes qui règnent encore à cet égard.

Arsénite cuivrique. Pour l'obtenir, on fait digérer le carbonate cuivrique avec de l'eau et de l'acide arsénieux. La dissolution n'est précipitée ni par les alcalis ni par les acides. Évaporée, elle donne un sel vert-jaunâtre, qui paraît contenir un excès d'acide. On obtient la combinaison neutre, en précipitant le sulfate cuivrique par l'arsénite potassique. Le précipité est vert. Quand il contient un excès de base, sa couleur est plus intense; mais il se décompose spontanément en peu de temps, devient d'un brun foncé, et contient de l'arséniate cuivrique et de l'arsénite cuivreux. L'ammoniaque caustique dissout ce sel en un liquide incolore, contenant probablement de l'arséniate cuivreux. On trouve

dans le commerce, sous le nom de *vert de Scheele*, une belle couleur dont on se sert en peinture, et qu'on obtient, d'après Scheele, de la manière suivante. On dissout deux livres de sulfate cuivrique pur et exempt de fer dans dix-huit pintes d'eau, préalablement chauffée dans une chaudière de cuivre; dans une autre chaudière on dissout deux livres de potasse pure et calcinée, et 11 onces d'acide arsénieux dans 6 pintes d'eau pure, et quand tout est dissous on filtre la liqueur à travers un linge. On verse cette dissolution par petites portions dans la dissolution encore chaude de sulfate cuivrique, en ayant soin de remuer sans cesse; quand tout est mêlé, on laisse reposer la liqueur pendant quelques heures, on décante le clair, et on lave le résidu par décantation avec quelques pintes d'eau. Enfin on verse la couleur sur une toile, et quand elle est bien égouttée on la sèche à une douce chaleur. On obtient ainsi une livre six onces et demie d'une belle couleur verte. On l'emploie principalement comme couleur à l'eau, quoiqu'elle puisse aussi servir dans la peinture à l'huile. En teinture on fixe le vert de Scheele sur les étoffes par double décomposition, et pour obtenir un beau vert foncé on trempe l'étoffe, imprégnée de la dissolution de cuivre, dans une dissolution d'arsénite potassique contenant un excès d'alcali. La belle couleur verte, connue dans le commerce sous le nom de *vert de Schweinfurth*, est une combinaison d'arsénite et d'acétate cuivriques. Voici le procédé qu'on emploie pour la préparer. On met 10 parties de vert-de-gris dans une chaudière de cuivre, et on y fait fondre ce sel dans une quantité d'eau suffisante pour produire une bouillie claire; on filtre celle-ci à travers un tamis, pour la débarrasser des impuretés qu'elle peut contenir. On dissout ensuite 8 à 9 parties d'acide arsénieux en poudre fine dans 100 parties d'eau bouillante, en se servant à cet effet d'une chaudière en cuivre. La dissolution est filtrée toute chaude, puis chauffée de nouveau jusqu'à l'ébullition; après quoi on y ajoute peu à peu le vert-de-gris, par

petites portions, et en continuant de faire bouillir la liqueur. L'ébullition doit être prolongée, jusqu'à ce que la liqueur soit limpide et incolore. La couleur ainsi obtenue est lavée et séchée.

Chromate cuivrique. C'est une poudre d'un vert jaunâtre, qui prend peu à peu une couleur brune ou rouge.

Chromate plombico-cuivrique sesquibasique. On le trouve dans la nature; les minéralogistes lui ont donné le nom de *vauquelinite.* Il est tantôt terreux, tantôt à l'état de petits cristaux qui affectent la forme de champignons. Dans le premier cas, sa couleur est claire; dans le dernier, elle est d'un vert foncé. Dans ce sel, l'oxigène de l'oxide plombique est à celui de l'oxide cuivrique comme 2 : 1.

Molybdate cuivrique. C'est une poudre d'un vert jaunâtre, qui est peu soluble dans l'eau, et que les alcalis et les acides décomposent facilement.

Tungstate cuivrique. Il forme un précipité blanc, insoluble.

Antimoniate cuivrique. C'est une poudre cristalline, farineuse, verte, qui ne se dissout pas dans l'eau. Chauffée, elle perd 19 ½ pour 100 d'eau, et devient noire. Si l'on élève la température jusqu'au rouge, le sel paraît prendre feu, et brûler pour un instant; après quoi il est d'un blanc légèrement verdâtre. Le sel calciné ne peut être décomposé par la voie humide, ni par les alcalis, ni par les acides. Chauffé au chalumeau sur du charbon, il est facilement réduit, et donne un grain de cuivre métallique pâle.

Antimonite cuivrique. Il ressemble au sel précédent, mais il a une apparence moins cristalline; il brûle comme l'antimoniate, et devient alors blanc.

Tellurate cuivrique. Il forme un précipité d'un beau vert émeraude, qui est insoluble dans l'eau. Quand on le chauffe, il abandonne son eau et devient noir. Traité au chalumeau, il se réduit avec une légère détonation, et donne un grain de cuivre d'un rouge pâle.

C. *Sulfosels de cuivre.*

On ne saurait révoquer en doute que le cuivre possède deux sulfobases; mais celle qui contient moins de soufre, et qui correspond par sa composition à l'oxide cuivreux, n'a pas été examinée jusqu'à présent, et les sulfosels de cuivre que nous connaissons, ont pour base le sulfure qui est proportionnel à l'oxide cuivreux. Les sulfosels cuivriques sont d'un brun foncé, et deviennent noirs par la dessiccation; ils sont pour la plupart insolubles dans l'eau.

Sulfocarbonate cuivrique. Il forme un précipité brun foncé, presque noir, soluble en brun foncé dans un excès du précipitant. Desséché, il est noir ; en distillation, il donne d'abord du sulfide carbonique, puis du soufre, et laisse du sulfure cuivreux.

Sulfocyanhydrate cuivrique. Il se précipite sous forme d'une poudre jaune foncée, qui se conserve assez bien. L'eau à la température de 50° le décompose, en mettant la base en liberté, et dissolvant de l'acide hydrosulfocyanique.

Sulfarséniate cuivrique. Il donne un précipité brun foncé, qui devient noir par la dessiccation. Ce composé se forme souvent dans les analyses, quand on précipite par le gaz sulfide hydrique une liqueur acide contenant de l'acide arsenique et de l'oxide cuivrique. Si l'acide arsenique est en excès, le sulfarséniate cuivrique se précipite le premier en brun, puis le sulfide arsenique en jaune.

Sulfarsénite cuivrique. Il forme un précipité brun foncé, qui devient brun noirâtre en se desséchant. Quand on le triture, il s'agglomère, devient gris et prend l'éclat métallique. Dans la distillation il donne d'abord du soufre, puis du sulfide arsénieux, et laisse une substance boursoufflée, grise, à demi fondue, offrant l'éclat métallique, et donnant une poudre grise d'apparence métallique. Cette substance paraît être du *sulfarséniate cuivreux.* Les espèces de cuivre gris arsenical

(Fahlerze), qu'on trouve dans le règne minéral, appartiennent sans doute à ce genre de combinaison. Si l'on décompose une dissolution de bisulfarsénite potassique par de l'hydrate cuivrique encore humide, ajouté par petites portions jusqu'à ce que la couleur de l'hydrate n'éprouve plus d'altération, une partie du sel de cuivre formé se dissout dans la liqueur, qui en est colorée en rouge orangé, tandis que l'autre reste en non-solution. Si l'on verse de l'acide hydrochlorique dans la dissolution, on obtient un précipité brun clair, qui est du soussulfarséniate cuivrique ordinaire; la portion non dissoute est du sulfarséniate tricuivrique.

Sulfomolybdate cuivrique. Il forme un précipité brun foncé, presque noir, qui ne change pas de couleur pendant la dessiccation.

Hypersulfomolybdate cuivrique. Il se précipite en brun foncé, mais devient plus clair en se rassemblant.

Sulfotungstate cuivrique. Il forme un précipité couleur de foie, qui devient d'un brun foncé quand on le recueille et qu'on le sèche.

Sulfotellurate tricuivrique. C'est un précipité brun qui passe au noir en se desséchant.

Hyposulfantimonite tricuivreux. On le rencontre dans le règne minéral combiné avec l'*hyposulfantimonite triplombique*, à l'état de sel double. Il est gris, cristallisé et doué de l'éclat métallique. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *bournonite*, en l'honneur du comte Bournon. Dans ce minéral, le sel plombique contient deux fois autant de sulfide que le sel cuivrique. La nature renferme aussi de l'*hyposulfantimonite cuivreux simple*, dont le degré de saturation est inconnu, et que les minéralogistes allemands ont appelé *schwarzerz* (de Kapnik et de Harvey) (cuivre gris antimonifère).

XXVI. *Sels de mercure.*

Les sels de mercure solubles ont une saveur métallique particulière, très-désagréable. On peut toujours y

reconnaître d'une manière certaine la présence du mercure, en les chauffant jusqu'au rouge avec du carbonate sodique ou potassique dans un tube fermé par le bas; le mercure se sublime alors sous forme métallique. La totalité du mercure d'un sel de mercure peut être séparée avec la dernière exactitude, par la voie humide, en faisant digérer ce sel avec de l'acide phosphoreux ou hypophosphoreux; ou, d'après Soubeiran, en le mêlant avec de l'acide hydrochlorique concentré et ajoutant au mélange, que l'on a soin de chauffer, un léger excès de chlorure stanneux cristallisé. Les oxisels et les sels haloïdes de mercure peuvent aussi être reconnus, à ce que du cuivre décapé qu'on frotte avec l'un d'eux, se couvre d'une pellicule de mercure métallique, qui argente sa surface.

La propriété caractéristique *des sels mercureux* est de donner un précipité noir d'oxide mercureux lorsqu'on les traite par un alcali. Les *sels mercuriques* au contraire, forment dans le même cas un précipité rouge d'oxide mercurique, de belle couleur jaune. Les uns et les autres ont une saveur métallique très-prononcée, et celle des sels mercuriques est surtout désagréable. Les caractères que nous venons de retracer n'appartiennent qu'aux oxisels et aux sels haloïdes.

A. *Sels haloïdes de mercure.*

Chlorure mercureux. C'est une préparation très-remarquable, employée en médecine, que les pharmaciens appelaient autrefois *mercure doux* quand elle avait été obtenue par voie de précipitation, et *calomel* quand elle avait été préparée par sublimation. Ce sel peut être préparé en grand par deux méthodes, qui donnent toutes deux de bons résultats, pourvu qu'on les exécute avec les précautions nécessaires. La manière la moins dispendieuse consiste à mêler 1 $\frac{1}{8}$ de mercure pur avec 1 d'acide nitrique pur d'une pesanteur spécifique de 1,2 à 1,25, et à faire digérer le mélange jusqu'à ce qu'il ne

se dissolve plus de mercure. Quand le volume du mercure ne diminue plus sensiblement, on fait encore continuer la digestion, jusqu'à ce que la liqueur commence à prendre une couleur jaune. D'un autre côté, on prépare une dissolution de 1 partie de sel marin dans 32 parties d'eau distillée; on y ajoute une certaine quantité d'acide hydrochlorique, on la chauffe jusque près du point de l'ébullition, et on la mêle avec la dissolution de mercure. Les sels échangent alors leurs bases, et l'on obtient du chlorure mercureux, qui se précipite sous forme d'une poudre blanche, et que l'on fait digérer pendant quelque temps avec la liqueur superstagnante, après quoi on la lave avec le plus grand soin à l'eau bouillante. Voici les circonstances qui peuvent faire manquer l'opération. 1° Quand on a employé moins de mercure que l'acide n'en peut dissoudre, il se produit du nitrate mercurique, qui forme avec le chlore un sel soluble. On éprouve alors une perte, en ce que le chlorure mercurique reste dans la dissolution; mais le précipité bien lavé est un produit de bonne qualité, quand la dissolution était suffisamment acide. 2° Si les liqueurs sont parfaitement neutres, au moment où on les mêle, il se précipite, un sousnitrate de mercure, qui ne peut être enlevé par le lavage le plus soigné, et qui produit des effets dangereux lorsqu'on emploie cette préparation à l'intérieur, surtout quand la dissolution contenait de l'oxide mercurique. Pour éviter cet inconvénient, on ajoute une suffisante quantité d'acide à l'une des dissolutions, et on les mêle à chaud. Il est indifférent d'ajouter suivant la proposition de Sefström, de l'acide nitrique à la dissolution de mercure, ou de verser, suivant Chenevix, de l'acide hydrochlorique dans la dissolution de sel marin; car aucun de ces acides ne dissout le chlorure. La deuxième manière de préparer ce sel est de broyer avec le plus grand soin 4 parties de chlorure mercurique avec 3 parties de mercure. Pour éviter que le mélange ne répande de la poussière pendant la trituration, on y ajoute un peu d'alcool. La masse est introduite dans un ballon de verre

et sublimée à une température graduellement croissante; le mercure se combine alors avec le chlorure mercurique, d'où résulte du chlorure mercureux. On a aussi proposé de préparer ce sel, en mêlant avec le plus grand soin 31 parties de sulfate mercurique sec avec 20 $\frac{1}{3}$ de mercure et 15 à 20 de sel marin en poudre fine et faisant sublimer le mélange. Par ce moyen, on évite la peine de préparer d'abord du chlorure mercurique. Le sel se sublime en une croûte cristalline; cette croûte doit être séparée de la poudre grisâtre qui l'accompagne, et qui, placée plus près du verre, consiste tant en mercure qu'en chlorure mercurique non décomposé. Cependant la croûte saline cristallisée n'est pas tellement exempte de chlorure mercurique, qu'on puisse l'employer en médecine sans précaution ultérieure. Quelques chimistes anciens prescrivaient de la faire sublimer à plusieurs reprises; après quoi elle recevait le nom de *calomel* ou de *panacée mercurielle*. Mais l'expérience a démontré qu'il se forme une portion de chlorure mercurique chaque fois qu'on sublime du chlorure mercureux, quelque pur qu'il soit. Aujourd'hui, au lieu de faire sublimer la croûte saline à plusieurs reprises, on la réduit en poudre fine par la trituration et la lévigation; le chlorure mercurique qu'elle peut contenir, est alors dissous par l'eau. Dans ces derniers temps on a proposé de conduire les vapeurs du sel dans un vase contenant de l'eau chaude; les vapeurs d'eau les condensent alors en une poudre extrêmement fine, tandis que le chlorure mercurique reste en dissolution dans l'eau. Cette méthode est d'autant meilleure, que l'efficacité de ce médicament dépend beaucoup de la ténuité de la poudre. On reconnaît que le chlorure mercureux, conservé dans les pharmacies, contient en mélange du chlorure mercurique, en le faisant digérer avec de l'alcool et ajoutant à la liqueur de la potasse caustique; le chlorure mercurique dissous donne alors un précipité jaune d'hydrate mercurique. Lorsqu'au contraire il renferme du sousnitrate, on découvre ce dernier, en fai-

sant digérer le sel, à une douce chaleur, avec de l'eau contenant un peu d'acide nitrique, et versant un alcali dans la liqueur; le soussel, qui s'était dissous, se précipite alors. On découvre également la présence du sousnitrate, en chauffant une petite portion du sel dans un tube fermé par un bout, expérience pendant laquelle il se dégage du gaz oxide nitrique, qui colore en rouge l'air contenu dans le tube, et que son odeur fait assez connaître. Le chlorure mercureux qui a pris une forme cristalline par voie de sublimation, forme des prismes quadrilatères terminés par des sommets à quatre faces. La lumière solaire le noircit, et quand on le pile ou qu'on le casse dans l'obscurité, il répand une lueur, comme celle que donne le sucre dans les mêmes circonstances. Les corps durs y produisent des raies d'un jaune clair. Ce sel est tellement insoluble dans l'eau que, d'après les essais de Pfaff, un grain d'acide hydrochlorique étendu de 250000 grains d'eau, donne un dépôt très-sensible de chlorure mercureux quand on le mêle avec du nitrate mercureux. Mis en contact avec du gaz ammoniaque, ce sel en absorbe une petite portion, et devient noir. D'après Stromeyer, il passe à l'état de soussel quand on y ajoute une petite quantité d'alcali caustique; et, suivant Donovan, on obtient le même sel, en faisant bouillir le sel neutre 20 à 30 fois de suite avec de l'eau, ou en l'exposant dans un état de grande division aux rayons solaires. Davy regarde, et probablement avec raison, ces produits comme des mélanges d'oxide mercureux et de chlorure mercureux non décomposé. Donovan a trouvé que, quand on verse quelques gouttes de potasse caustique sur du calomel en poudre fine, ce dernier prend une couleur brune; il explique ce phénomène en admettant qu'il se forme dans ce cas du chlorure mercurique basique, tandis qu'une portion de mercure est réduite à l'état métallique. En faisant bouillir le sel neutre pendant long-temps avec de l'acide hydrochlorique concentré, le chlorure mercureux

se transforme en chlorure mercurique qui se dissout, et en mercure qui est réduit.

Chlorure mercurique. On le connaît dans le commerce sous le nom de *sublimé corrosif.* Il peut être obtenu par différens procédés. Le mode de préparation le plus sûr et le moins dispendieux, est de mêler dans un mortier parties égales de sulfate mercurique sec et de sel marin, d'introduire le mélange dans un matras à col long et large, ou mieux dans une cornue à col large, de placer celle-ci dans un creuset faisant office de bain de sable, et de l'exposer à une chaleur graduellement croissante. On obtient dans le col de la cornue un sublimé incolore, cristallin, qui est du chlorure mercurique, et il reste du sulfate sodique au fond de la cornue. D'après Sefström on peut aussi obtenir ce sel très-facilement, en versant de l'acide hydrochlorique concentré dans une dissolution également concentrée et bouillante de nitrate mercureux, jusqu'à ce que l'acide ne produise plus de précipité, ajoutant à la liqueur une quantité d'acide hydrochlorique égale à celle employée pour opérer la précipitation, et faisant bouillir le mélange. Le précipité se redissout peu à peu, et en laissant refroidir la liqueur, le chlorure mercurique se dépose en beaux cristaux. On peut aussi l'obtenir, soit en dissolvant immédiatement l'oxide mercurique dans l'acide hydrochlorique, soit en faisant digérer avec de l'alcool le mélange de sulfate et de sel marin; l'alcool dissout alors du chlorure mercurique. Mais cette dernière méthode est vicieuse, en ce que l'alcool dissout en même temps le sel marin mis en excès, et qu'on est obligé de perdre l'alcool qu'on distille. Le chlorure mercurique obtenu par l'un ou par l'autre de ces procédés est cristallin, et forme ou des aiguilles prismatiques ou des prismes quadrilatères aplatis, qui ne s'altèrent pas à l'air. Chauffé, il fond, entre en ébullition et se volatilise. Il se dissout dans seize parties d'eau froide et dans trois d'eau bouillante, dans deux parties un tiers d'alcool froid et dans une un sixième d'alcool bouillant.

L'éther froid en dissout un tiers de son poids. Quand on évapore ces dissolutions à l'air libre, les vapeurs qui se dégagent sont chargées d'une petite quantité de chlorure, et ont une odeur particulière désagréable. Le chlorure mercurique n'est pas décomposé par l'acide sulfurique. L'acide nitrique le dissout plus facilement que l'eau, mais en évaporant la dissolution ou en la laissant refroidir, le sel cristallise sans avoir subi d'altération. L'acide hydrochlorique le dissout également mieux que l'eau. Un pouce cube d'acide hydrochlorique concentré bouillant, dissout, d'après John Davy, près de 1000 grains de chlorure mercurique, et la dissolution se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline à éclat nacré, mais qui se liquéfie déja par la seule chaleur de la main. Exposée à l'air, cette masse s'effleurit, perd l'excès d'acide et laisse du sel neutre. Elle est aussi décomposée par la distillation. Cette combinaison paraît donc être un sel acide; cependant elle réclame un nouvel examen. Le chlorure mercurique n'absorbe pas le gaz ammoniaque. Ses dissolutions exposées à l'action immédiate des rayons solaires, deviennent acides au bout de quelque temps, et déposent du chlorure mercureux. Les corps combustibles le décomposent lentement, en réduisant le chlorure mercurique à l'état de chlorure mercureux, et cet effet a lieu beaucoup plus rapidement quand le mélange est frappé par les rayons du soleil. Il faut donc se garder de laisser exposées au soleil des dissolutions de chlorure mercurique qui contiennent de la gomme, de la matière extractive, une huile essentielle, de l'esprit de vin, ou des matières semblables. Le chlorure mercurique est employé en médecine, mais son action vénéneuse est très-énergique, et peu inférieure à celle de l'acide arsénieux. On a essayé d'employer du sulfure de potassium dans les cas d'empoisonnement par le sublimé corrosif, mais avec peu de succès. Plus tard, Orfila fit la découverte que le blanc d'œuf était un antidote si excellent, qu'il arrêtait en peu d'instans l'action vénéneuse de

ce sel. Une personne avait pris par mégarde une dose de chlorure mercurique trop forte, et les effets vénéneux s'étaient déja manifestés, quand Orfila arriva. La propriété que possède l'albumine de précipiter ce sel de ses dissolutions, détermina ce chimiste à administrer du blanc d'œuf, qui se trouvait justement à sa disposition. Le malade fut de suite remis, et depuis lors l'expérience a confirmé le mérite de cette découverte. Taddei prétend même que le gluten produit un effet analogue. Si l'on verse une dissolution de chlorure mercurique sur des matières animales, celles-ci se combinent avec le sel, se contractent, deviennent plus fermes, prennent une couleur blanche et cessent d'être sujettes à la putréfaction. On emploie le sublimé corrosif à la conservation de certaines préparations anatomiques, et on s'en est servi avec succès, pour mettre des cadavres à l'abri de la putréfaction; à cet effet, avant de les envelopper, on les mettait tremper pendant quelque temps dans une dissolution de sublimé dans de l'eau-de-vie forte.

Chlorure mercurique basique. On l'obtient en faisant passer du chlore à travers un mélange d'eau et d'oxide mercurique. Ce dernier prend peu à peu un aspect cristallin, brillant, et une couleur noire brunâtre; il ressemble alors au suroxide de plomb. On peut aussi l'obtenir en faisant bouillir du chlorure mercurique avec de l'oxide mercurique. Quand on mêle une dissolution de chlorure mercurique avec du chlorite calcique, il se forme un précipité rouge-brunâtre, épais; et, en faisant bouillir la liqueur, ce précipité se rassemble en une poudre brun-foncé, cristalline, brillante, extrêmement tenue, qui est la même combinaison basique. A une température élevée, le chlorure mercurique basique est décomposé; il se sublime du chlorure mercurique neutre, et il reste de l'oxide rouge. Ce sel basique ayant une grande ressemblance avec plusieurs suroxides, on avait d'abord cru qu'il était aussi un suroxide.

Chlorures mercuriques doubles. Le chlorure mercurique se combine avec d'autres chlorures en plusieurs

proportions, de manière à produire des combinaisons dans lesquelles la quantité du chlorure mercurique va en croissant depuis la proportion où il contient autant de chlore que le chlorure avec lequel il est combiné, jusqu'à celle où il en contient quatre fois autant. Pour obtenir ces composés, on dissout dans l'eau, en différentes proportions, les sels qu'on veut unir, et on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée; le sel double cristallise alors. Bonsdorff a produit de semblables sels doubles avec le potassium, le sodium, l'ammonium, avec les radicaux des terres et avec la plupart des métaux; ce qui lui fit présumer que le chlorure mercurique pourrait être regardé comme un véritable acide, s'unissant aux autres sels comme à des bases. Bonsdorff annonce que quand on dissout dans l'eau une quantité déterminée de *chlorure potassique*, qu'on sature cette dissolution à 30° de chlorure mercurique pulvérisé, qu'on décante la liqueur, qu'on y ajoute encore une fois autant de chlorure potassique et qu'on la laisse évaporer, le sel potassique double cristallise en gros prismes rhombes. Dans ce composé, les deux sels renferment la même quantité de chlore, et 4,25 pour cent d'eau de cristallisation, proportion justement suffisante pour transformer le potassium en potasse. La dissolution saturée à 30° étant abandonnée à l'évaporation spontanée, sans addition préalable de chlorure potassique, cristallise en aiguilles fines, semblables à de l'amiante, dans lesquelles le chlore du sel mercurique est à celui du sel potassique comme 2 : 1, et dont l'eau suffit pour oxider une quantité double de potassium. Lorsqu'on sature de chlorure mercurique la dissolution de chlorure potassique chauffée à 60°, elle devient solide en se refroidissant, et dans les aiguilles fines qui se forment dans ce cas, le chlore du sel mercurique est à celui du sel potassique comme 4 : 1, et la quantité d'eau suffit pour oxider quatre fois autant de potassium qu'en renferme le sel.

Le *chlorure sodique* ne forme qu'une seule combinaison, qui cristallise en prismes hexaèdres, fins et réguliers. Dans ce sel le chlore du sel mercurique est à

celui du sel sodique comme 2 : 1, et l'eau de cristallisation, qui est de 1,78 pour cent, suffit pour oxider quatre fois la quantité de sodium contenue dans le sel.

Le *chlorure lithique* donne naissance à un sel double déliquescent, dont la composition n'a pas été déterminée.

De tous ces sels doubles un seul avait été examiné avant les recherches de Bonsdorff, c'est celui que forme le *chlorure ammonique*. Les pharmaciens lui donnent le nom de *sel alembroth*. Il cristallise en prismes aplatis, rhombes. Il est composé de 28,5 de chlorure ammonique, 65,5 de chlorure mercurique et 5 d'eau. Les deux chlorures renferment la même quantité de chlore, et l'oxigène de l'eau suffirait pour transformer le mercure en oxide mercurique. Exposé à l'air sec, il perd cette eau et devient opaque, mais il ne change pas de forme.

Si l'on verse un alcali, particulièrement de l'ammoniaque, dans un mélange de chlorure ammonique et de chlorure mercurique, il se précipite un sel basique insoluble, composé de chlorure ammonique et d'oxide mercurique, et qui est connu dans les pharmacies sous les noms de *mercure cosmétique* et de *mercure précipité blanc*. Il est composé de 19,5 parties de chlorure ammonique et 8,41 d'oxide mercurique; le mercure de ce dernier exigerait, pour se transformer en chlorure mercurique, deux fois autant de chlore qu'en contient le sel ammonique. La potasse et la soude caustiques décomposent ce sel basique en dégageant l'ammoniaque et mettant l'oxide mercurique en liberté; l'ammoniaque caustique, au contraire, ne l'attaque pas.

D'après Bonsdorff, le chlorure mercurique forme avec le *chlorure barytique* un sel double cristallisé en groupes rayonnés, qui s'effleurissent légèrement à l'air sec. Le chlore du sel mercurique y est à celui du sel barytique comme 2 : 1.

Le *sel strontique* cristallise en aiguilles inaltérables à l'air.

Le *sel calcique* forme deux combinaisons très-déli-

quescentes. Dans l'une le chlore du sel mercurique est à celui du sel calcique comme 5 : 1, et dans l'autre comme 2 : 1. La première cristallise en tétraëdres, la seconde en prismes hexaëdres. L'eau froide décompose le premier de ces sels, en dissolvant le second et laissant du chlorure mercurique; l'eau chaude, au contraire, le dissout sans le décomposer.

Le *sel magnésique* peut aussi être obtenu en deux proportions. L'un de ces sels est lamelleux, et le chlore des deux sels s'y trouve dans le rapport de 3 : 1; l'autre sel est rhombe et contient des quantités de chlore égales dans les deux sels. Ces deux chlorures doubles sont très-déliquescens. Les sels doubles produits par l'*yttrium*, le *glucium* et le *cérium* sont cristallisables. Les sels doubles que forment le *manganèse* et le *zinc* présentent cette particularité que, quand on y dissout un excès de chlorure mercurique, cet excès cristallise par l'évaporation en beaux cristaux volumineux; dans aucun autre cas, le chlorure mercurique ne peut être obtenu sous cette forme. Le sel double *manganeux* cristallise en prismes rhombes de couleur rose; la quantité de chlore y est égale dans les deux sels. Le sel zincique est déliquescent. Le sel double *ferreux* est isomorphe avec le sel manganeux, et composé de la même manière que ce dernier. Le *cobalt*, le *nickel* et le *cuivre* donnent naissance à des sels doubles cristallisables, qui ne s'altèrent pas à l'air. Le chlorure plombique, au contraire, ne paraît pas former de semblable sel double.

Chlorure et sulfure mercurique. Lorsqu'on fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans une dissolution de chlorure mercurique, il se forme, pendant la première époque de la décomposition du chlorure, un précipité blanc qu'on a pris pendant long-temps pour du chlorure mercureux, et que Taddei annonça être une combinaison de chlorure mercureux et de soufre; jusqu'à ce que H. Rose fit voir que c'était une combinaison de sulfure et de chlorure mercuriques, c'est-à-dire

une combinaison basique dans laquelle le chlorure est transformé en sel basique par une sulfobase, tandis que ce sont ordinairement des oxibases qui font passer les sels haloïdes à l'état de sels basiques. Le sulfure mercurique possède la propriété de se combiner aussi avec d'autres sels mercuriques. La combinaison reste pendant long-temps en suspension dans la liqueur, et quand on veut la recueillir sur un filtre, le liquide passe au travers du papier, comme du lait. Il faut donc lui donner le temps de se déposer. On obtient le même composé en faisant digérer du sulfure mercurique récemment précipité (le cinabre sublimé est sans action) avec une dissolution du chlorure; dans ce cas le sulfure devient peu à peu blanc et précipite tout le chlorure. Il reste blanc en se desséchant. Quand on expose ce composé à une température élevée, il se sublime d'abord du chlorure mercurique, puis du sulfure. L'eau bouillante, les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique, même concentrés, ne l'attaquent pas. Si l'on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers de l'eau contenant en suspension une certaine quantité de ce composé, celui-ci finit par se convertir totalement en sulfure mercurique. Les alcalis le décomposent; ils s'emparent du chlore et laissent de l'oxisulfure mercurique. Il est composé de 36,8 parties de chlorure et 63,2 de sulfure; le mercure de ce dernier est à celui du premier comme 2 : 1.

Bromure mercureux. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche insoluble, quand on mêle un bromure avec du nitrate mercureux.

Bromure mercurique. On l'obtient en traitant du mercure, ou bien le sel précédent, par de l'eau et du brome. Il est soluble dans l'eau, et donne des cristaux incolores. Soumis à l'action de la chaleur, il entre en fusion et se sublime. Il se dissout dans l'alcool. Les acides sulfurique et nitrique le décomposent. Traité par le gaz sulfide hydrique, il donne naissance à une combinaison de bromure et de sulfure, qui a la plus grande analogie

avec celle produite par le chlorure. Elle est jaunâtre, et correspond par sa composition avec le composé que forme le chlorure.

Le bromure mercurique se combine avec d'autres bromures, et donne ainsi naissance à des sels doubles cristallisés, qui contiennent de l'eau de cristallisation. Dans le bromure double *mercurique* et *potassique*, le sel mercurique contient, d'après Bonsdorff, deux fois autant de brome que le sel potassique; en outre ce sel renferme une quantité d'eau, dont l'oxigène est double de celui nécessaire pour transformer le potassium en potasse. Il paraît exister un sel double potassique, qui contient moitié moins de bromure mercurique que le sel précédent. Du reste tous ces sels doubles ont la plus grande analogie avec les chlorures doubles correspondans.

Iodure mercureux. On l'obtient par les mêmes moyens que le chlorure : la voie humide offre le meilleur moyen de préparation. Le sel se présente sous forme d'une poudre vert-foncé, qui devient rouge quand on la chauffe. A la lumière solaire, il prend une teinte plus foncée ; quand on le chauffe rapidement, il entre en fusion et se sublime sans subir d'altération; chauffé lentement, il donne de l'iodure mercurique et du mercure. Il est légèrement soluble dans l'iodure potassique et dans le nitrate mercureux.

Iodure susmercureux (mercuroso-mercurique). Il a été découvert par Boullay fils. On l'obtient en précipitant, par l'iodure potassique, une dissolution de mercure dans l'acide nitrique, qui contient plus d'oxide mercurique que d'oxide mercureux, et faisant digérer le précipité à une douce chaleur avec une dissolution de sel marin. Celle-ci dissout de l'iodure mercurique, et laisse une poudre jaune, qui est l'iodure susmercureux. On peut aussi l'obtenir en précipitant du nitrate mercureux par de l'iodure potassique, dans lequel on a préalablement dissous une quantité d'iode égale à la

moitié de celle que contient l'iodure. L'iodure jaune se précipite alors immédiatement. Lorsqu'on a ajouté trop d'iode à l'iodure potassique, on parvient aisément à dissoudre l'excès d'iodure mercurique contenu dans le précipité, en traitant celui-ci par l'alcool. L'iodure sus-mercureux est décomposé par l'ébullition; il se forme de l'iodure mercurique, et du mercure est réduit. On peut regarder cette combinaison comme un iodure simple, dans lequel le métal est combiné avec une fois et demie autant d'iode que dans l'iodure mercureux; ou comme un iodure double, dans lequel l'iodure mercureux renferme autant de mercure que l'iodure mercurique.

Iodure mercurique. Il se précipite sous forme d'une poudre écarlate, quand on mêle une dissolution d'iodure potassique avec un sel mercurique; il entre facilement en fusion, et devient alors jaune; il se sublime en lamelles rhomboïdales, qui sont d'abord jaunes, et deviennent rouges pendant le refroidissement. Si l'on en sublime une quantité un peu considérable, on obtient des groupes de cristaux assez grands, d'un jaune de soufre, qui, suivant Hayes, ne changent pas de couleur à l'air, même quand on les expose aux rayons solaires; mais si on les raie en un endroit avec une pointe fine ou si on les y comprime fortement, ils rougissent à partir de ce point, et ce changement de couleur ne tarde pas à s'étendre jusqu'aux bords les plus éloignés des cristaux. L'iodure mercurique se dissout tant dans l'alcool que dans les acides, surtout à l'aide de la chaleur, et cristallise par le refroidissement de la liqueur. D'après Boullay fils, l'acide hydriodique concentré, dissout une proportion d'iodure mercurique telle, que le sel mercurique renferme deux fois autant d'iode que l'acide. Mais cette combinaison ne peut être obtenue que sous forme liquide, et l'eau en précipite la moitié de l'iodure dissous.

On obtient une combinaison de *sulfure* et d'*iodure* mercuriques, en traitant l'iodure par de l'eau chargée

de gaz sulfide hydrique. La combinaison a beaucoup de tendance à se maintenir en suspension dans l'eau; elle est jaune, et composée d'après les mêmes multiples que la combinaison du chlorure avec le sulfure.

L'iodure mercurique forme, avec les autres iodures, une série de sels doubles, aussi étendue que celle produite par les chlorures doubles. Les iodures doubles ont été examinés par Boullay fils. La combinaison peut avoir lieu en trois proportions différentes, d'après lesquelles la quantité d'iode est égale dans les deux iodures, ou l'iodure mercurique en contient deux ou trois fois autant que l'autre iodure. La combinaison intermédiaire paraît, en général, présenter le plus de stabilité, et avoir le plus de tendance à cristalliser. Le sel potassique, à ce degré de combinaison, cristallise en prismes quadrilatères, d'un jaune de soufre, et quelquefois en octaëdres. Le sel ammonique prend la même forme et la même couleur.

L'iodure mercurique se combine aussi avec les chlorures. Une dissolution concentrée et bouillante de chlorure potassique, dissout une quantité d'iodure mercurique, égale à 0,584 du poids du sel potassique dissous. L'iodure mercurique se dissout aussi dans l'acide hydrochlorique et dans une dissolution chaude de chlorure mercurique; pendant le refroidissement de cette dernière liqueur, il se sépare, d'après Boullay, un précipité jaune, contenant 37,63 parties de chlorure, et 62,37 d'iodure, lesquels renferment la même quantité de mercure. Liebig, en saturant d'iodure mercurique une semblable dissolution chauffée jusqu'au point d'ébullition, obtint des cristaux blancs, dendritiques, dans lesquels l'iodure était combiné avec deux fois autant de chlorure que dans le précipité jaune.

Fluorure mercureux. On n'est pas certain d'avoir pu le produire. Si l'on mêle du calomel avec du fluorure sodique, et qu'on chauffe le mélange dans un matras de verre, on obtient un sublimé blanc, qui contient à la fois du chlore et du fluore. L'acide hydrofluorique

ne trouble pas la dissolution du nitrate mercureux; et quand on évapore la liqueur, l'acide hydrofluorique se volatilise, et le nitrate cristallise sans avoir subi de changement.

Fluorure mercurique. Quand on verse de l'acide hydrofluorique sur de l'oxide mercurique, celui-ci se trouve converti en une poudre d'un jaune orangé clair, qui se dissout quand on ajoute de l'eau à la liqueur; en évaporant alors la dissolution, on obtient des cristaux prismatiques d'un jaune foncé, qui sont du fluorure mercurique. L'eau décompose le sel cristallisé en sel acide qui se dissout, et en sel basique insoluble qui est d'une belle couleur jaune, et ressemble au sous-sulfate. La dissolution donne de nouveau des cristaux de sel neutre lorsqu'on chasse l'excès d'acide par l'évaporation. Dans des vases de platine, le sel peut être sublimé en petits cristaux d'un jaune clair; mais le platine est attaqué pendant l'expérience, et il se forme une masse brune qui se dissout en brun dans l'acide hydrochlorique, et donne, par l'ammoniaque caustique, un précipité brun. En chauffant ce précipité jusqu'au rouge, il se volatilise en laissant un faible résidu de platine; il paraît constituer un sel double. Lorsqu'on sublime le sel mercurique dans un vase de verre, on obtient du mercure et du gaz fluoride silicique. Le gaz sulfide hydrique fait naître dans la dissolution de ce sel un précipité blanc, pesant, qui contient du fluorure et du sulfure mercuriques, combinés ensemble d'après les multiples indiqués à l'occasion du chlorure. Par une forte dessiccation, il perd un peu d'eau et jaunit; mais il redevient blanc quand on le met en contact avec de l'eau. Traité par l'eau bouillante, il cède à celle-ci le fluorure, tandis que le sulfure reste en non-solution.

Fluorure ammonico-mercurique. Ce sel double est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau.

Fluorure silicico-mercureux. On l'obtient en faisant digérer l'oxide mercureux récemment précipité et encore

humide, avec de l'acide hydrofluosilicique, expérience pendant laquelle la couleur de l'oxide mercureux passe au jaune de paille pâle. Une partie du sel se dissout dans l'acide libre, et, en évaporant la liqueur, on peut l'obtenir sous forme de petits cristaux. Il se dissout en petite quantité dans l'eau, même quand il ne contient point d'acide en excès. La dissolution a une faible saveur métallique, et est fortement précipitée par l'acide hydrochlorique.

Fluorure silicico-mercurique. Il ne se dissout que dans un excès d'acide. Pendant l'évaporation de la liqueur, il cristallise en petites aiguilles légèrement jaunâtres. Il est décomposé par l'eau, qui dissout un sel acide, et sépare un sel avec excès de base, sous forme d'une poudre jaune. La dissolution acide, livrée à l'évaporation spontanée, forme un sirop qui ne cristallise qu'après avoir été évaporé à l'aide de la chaleur. Dans la distillation il se dégage du gaz fluoride silicique, puis le verre est décomposé par le fluorure mercurique qui reste. Le sel basique jaune, obtenu au moyen de l'eau, est noirci par l'ammoniaque, mais il reprend sa couleur primitive quand on y ajoute de l'eau.

Cyanure mercurique. Quand on verse de l'acide hydrocyanique sur de l'oxide mercureux, il se forme du cyanure mercurique, et il se sépare du mercure à l'état métallique. On prépare le cyanure mercurique comme il suit. On fait bouillir deux parties de bleu de Prusse de bonne qualité, réduit en poudre fine, avec une partie d'oxide mercurique et huit parties d'eau, et on s'arrête quand le mélange est d'un brun clair. On le filtre alors, et on évapore la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Dans cette circonstance, le mercure et le fer échangent entre eux le cyanogène et l'oxigène, le fer s'oxide aux dépens de l'oxide mercurique, et cède à ce dernier le cyanogène. La liqueur filtrée, qui contient le cyanure mercurique, n'est pas entièrement exempte de fer. On est obligé de la faire digérer avec un peu d'oxide mercurique, qui précipite l'oxide ferrique. On filtre ensuite la liqueur, et, pour la saturer complète-

ment, on la mêle avec de l'acide hydrocyanique. Pour préparer l'acide hydrocyanique dont on a besoin à cet effet (on sait que cet acide ne se conserve pas longtemps), on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, qu'on a soin de remuer sans cesse, jusqu'à ce qu'elle commence à répandre l'odeur de l'acide hydrocyanique, et que cette odeur ne disparaisse plus quand on remue fortement la liqueur; on filtre alors la dissolution et on l'évapore jusqu'au point de cristallisation. Winkler indique, pour préparer le cyanure mercurique, la méthode suivante, qui paraît bien plus simple. On mêle 15 parties de cyanure ferroso-potassique réduit en poudre avec 13 parties d'acide sulfurique concentré et 100 parties d'eau; on distille ce mélange jusqu'à siccité, après avoir mis 30 parties d'eau dans le récipient. On met à part une portion de l'acide hydrocyanique distillé, on mêle le restant avec 16 parties d'oxide mercurique en poudre fine, et on remue jusqu'à ce que l'odeur de l'acide hydrocyanique ait entièrement disparu. Alors on décante et on verse dans la liqueur la portion d'acide qui avait été conservée; de cette manière le sel basique qui a pu se former, se trouve entièrement saturé. Cette opération donne 12 parties de cyanure mercurique, et en traitant par l'eau le résidu qu'on trouve dans la cornue, on obtient encore 5 parties de bleu de Prusse pur. Le cyanure mercurique cristallise en prismes à base carrée, qui sont tantôt transparens, tantôt opaques, et qui ne renferment point d'eau de cristallisation. Ce sel est décomposé par l'action de la chaleur; il se dégage lentement du gaz cyanogène, et le mercure est réduit, ainsi que je l'ai dit en parlant de la préparation du cyanogène. Il est peu soluble dans l'alcool, mais se dissout facilement dans l'eau, et en quantité beaucoup plus grande dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Il a tout-à-fait la saveur qui caractérise les sels mercuriques, et, pris à l'intérieur, il produit les mêmes effets vénéneux. Si l'on remplit une cloche, sur du mercure, de gaz acide hydrocyanique qu'on a

préalablement mêlé avec un autre gaz, pour éviter que l'action ne devienne trop violente, et qu'on introduise ensuite un peu d'oxide mercurique dans la cloche, le mercure se combine de suite avec le cyanogène, et l'oxigène de l'oxide et l'hydrogène de l'acide donnent naissance à de l'eau, laquelle est volatilisée par la chaleur dégagée pendant la combinaison des deux corps, et se condense en gouttelettes sur les parois de la cloche. L'affinité du cyanogène pour le mercure est si forte, que l'oxide mercurique décompose tous les cyanures, même celui de potassium, et met en liberté de la potasse caustique. A l'exception du sulfide hydrique et des acides hydriodique et hydrochlorique, aucun acide ne décompose le cyanure mercurique. L'acide nitrique le dissout sans le décomposer. Si on verse de l'acide sulfurique concentré sur ce sel, il se gonfle et se transforme en une masse semblable à de la colle d'amidon, qui répand une faible odeur d'acide hydrocyanique, et forme, quand on la chauffe, du sulfate mercurique; dans cette circonstance, le cyanogène est décomposé aux dépens de l'acide, avec production d'ammoniaque, de gaz acide sulfureux et de gaz acide carbonique. Si l'on mêle la matière semblable à de la colle avec un excès d'acide sulfurique, une petite portion se dissout dans l'acide; en versant alors de l'eau dans la dissolution, celle-ci se trouble; mais elle redevient limpide quand on y ajoute une plus grande quantité d'eau. Voici l'explication de ce phénomène. Le cyanure mercurique forme avec l'acide sulfurique un sel qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré, mais se précipite quand on étend celui-ci d'eau; par une plus grande quantité d'eau, ce sel est décomposé, et le cyanure mercurique se dissout dans l'eau. Le cyanure mercurique dissout, à l'aide de la digestion, une grande quantité d'oxide mercurique, et se transforme ainsi en *cyanure mercurique basique*. Ce sel se dissout mieux dans l'eau que le cyanure neutre, cristallise plus difficilement et forme de petits cristaux aciculaires. En distillation, il donne de l'acide hydrocyanique, de l'eau, du cyanure ammonique et du gaz acide carbonique.

Cyanure potassico-mercurique. On l'obtient en dissolvant du cyanure mercurique dans du cyanure potassique, et évaporant la liqueur. Le sel cristallise en octaëdres blancs et transparens. Soumis à l'action de la chaleur, il décrépite fortement, se fond en un liquide brun, et donne du gaz cyanogène et du mercure.

Le *cyanure mercurique* et l'*iodure potassique* forment, en se combinant, un sel double, peu soluble dans l'eau, qu'on obtient en mêlant des dissolutions saturées des deux sels. Il se précipite en paillettes brillantes, qui jouissent, après la dessiccation, d'un éclat semblable à celui de l'argent poli. Ces cristaux deviennent plus volumineux quand on mêle les dissolutions à chaud, mais plus beaux, quoique plus petits, quand on verse la dissolution aqueuse du cyanure peu à peu dans une dissolution de l'iodure dans l'alcool. Ce sel se dissout dans 16 parties d'eau froide, et dans 96 parties d'alcool froid. D'après Liebig, le mercure est combiné dans le cyanure avec deux fois autant de cyanogène qu'il en faudrait au potassium de l'iodure pour se transformer en cyanure potassique. Les acides, même étendus, en précipitent l'iodure mercurique et dégagent de l'acide hydrocyanique.

Cyanure mercurique et *chromate potassique.* Quand on évapore une dissolution mixte de ces deux sels, ils se combinent pour donner naissance à un sel double, qui forme des cristaux lamelleux, longitudinaux, jaunes, inaltérables à l'air, et très-solubles dans l'eau. Si l'on chauffe ce sel, il prend feu et brûle. Les acides forts en dégagent de l'acide hydrocyanique. Il n'est pas décomposé par les alcalis, mais par les sels terreux et métalliques, qui en précipitent des chromates. Le chromate potassique est le seul chromate qu'on soit parvenu à combiner avec le cyanure mercurique.

Cyanure mercurique et formiate potassique. D'après Winkler, on obtient ce sel double, en dissolvant dans l'eau deux parties de formiate potassique et trois parties de cyanure mercurique, et évaporant la dissolution à une douce chaleur. Le sel double se dépose en paillettes à éclat vitré. Il est très-soluble dans l'eau,

et facile à réduire en poudre. Il contient une proportion de cyanure telle, que le mercure exigerait, pour passer à l'état d'oxide mercurique, une quantité d'oxigène égale à celle que renferme la potasse du formiate.

Sulfocyanure mercureux. On obtient ce sel en chauffant la dissolution du sel suivant avec un excès d'oxide mercurique ; le sulfocyanure mercureux se dépose alors sous forme d'une poudre jaune-citron, nullement cristalline et insoluble dans l'eau. On peut aussi préparer ce sel en mêlant du cyanure mercurique avec $\frac{1}{5}$ de son poids de soufre en petits morceaux, et distillant le mélange à une chaleur peu à peu croissante. Si la masse a été mêlée intimement, elle se boursouffle si fortement pendant la décomposition, que l'ouverture du vase en est obstruée. Dans cette circonstance, la moitié du cyanogène se combine avec du soufre et du mercure, pour donner naissance à du sulfocyanure, tandis que l'autre moitié est en partie chassée, en partie décomposée par le soufre, et transformée en sulfide carbonique et en gaz nitrogène. Tout le soufre étant distillé, le sulfocyanure reste dans la cornue. A une température plus élevée que celle où le soufre distille, le sulfocyanure se décompose, et donne du cinabre et du gaz cyanogène. Quand on expose une petite quantité de ce sel à une température subitement élevée, par exemple, dans un tube de verre fermé par un bout, une partie se sublime sans altération en une masse cristalline, demi-transparente, d'un jaune citron. Lorsqu'on fait bouillir le sulfocyanure mercureux avec de l'acide hydrochlorique concentré, une petite portion du sel se dissout, mais elle se précipite quand on ajoute de l'eau à la liqueur. L'eau régale ne l'attaque pas, à moins qu'elle ne soit préparée avec des acides concentrés, cas dans lequel le sel se décompose lentement ; et quand on ajoute de l'eau à l'acide avec lequel on l'a fait bouillir pendant quelque temps, il se précipite constamment une portion de sulfocyanure non décomposé. Cette indifférence, si j'ose m'exprimer ainsi, envers des acides qui possèdent à un si haut degré le pouvoir d'oxider les

corps, est très-remarquable, en ce que chacun des constituans de ce sel, pris isolément, serait oxidé dans les mêmes circonstances.

Sulfocyanure mercurique. On l'obtient en neutralisant l'acide hydrocyanique par l'oxide mercurique, et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée. Le sel cristallise très-lentement en cristaux rayonnés, qui ont une saveur âcre et métallique. Dans la distillation, il est détruit, et son sulfocyanogène, qu'il abandonne à la première impression de la chaleur, est décomposé aux dépens de l'eau qui entre dans la composition des cristaux. Il se forme alors du carbonate ammonique, du gaz nitrogène, du sulfide carbonique et du gaz cyanogène, et il reste dans la cornue un corps jaune ou brunâtre, qui est du sulfocyanure mercureux.

B. *Oxisels de mercure.*

a. Sels à base d'oxide mercureux.

Sulfate mercureux. On l'obtient en chauffant une partie de mercure avec une partie et demie d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que le mercure se dissolve avec dégagement de gaz acide sulfureux, et interrompant la digestion au moment où tout le mercure est converti en une poudre blanche. Dans cette expérience, il faut se garder d'élever la température jusqu'au point d'ébullition de l'acide, parce qu'il se formerait une certaine quantité de sel mercurique. On lave la masse saline avec un peu d'eau froide, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de saveur acide. Le sulfate mercureux se dissout difficilement dans l'eau; il exige pour sa dissolution 500 parties d'eau froide et 300 parties d'eau bouillante, et cristallise en prismes. Il est soluble dans l'acide sulfurique étendu; et, d'après Fourcroy, la dissolution donne des cristaux d'un sel acide. Les alcalis caustiques font naître, dans la dissolution bouillante du sulfate mercureux, un précipité gris de soussulfate; si l'on met un excès d'alcali, on obtient de l'oxide mercureux pur.

Sulfite mercureux. Ce sel ne paraît pas exister : l'acide sulfureux forme du sulfate mercureux avec l'oxide mercurique, et quand on ajoute à ce sel une plus grande quantité d'acide sulfureux, l'oxide mercureux est réduit à l'état métallique. La même chose arrive quand on traite un sel mercureux par l'hyposulfite potassique ; il se forme instantanément du sulfure de mercure. Quand même la liqueur ne contient qu'un cent-millième de nitrate mercureux, elle prend une couleur brune, provenant du sulfure de mercure qui se forme, dès qu'on y ajoute de l'hyposulfite.

Nitrate mercureux. 1° *Nitrate neutre.* D'après Mitscherlich le jeune, on l'obtient en dissolvant du mercure dans un excès d'acide nitrique froid, ou en dissolvant dans de l'acide nitrique le sel basique cristallisé suivant. Il se dépose facilement en cristaux incolores. Chauffé avec une petite quantité d'eau, il s'y dissout, sans subir de décomposition ; par une grande quantité d'eau, au contraire, il est décomposé en sel acide soluble et en sel basique insoluble, décomposition qui n'a pas lieu quand la liqueur renferme un peu d'acide libre. Ce sel contient, d'après Mitscherlich le jeune, 6,37 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est double de celui de l'oxide mercureux.

2° *Sousnitrate mercureux.* On l'obtient, soit en traitant à la température ordinaire une grande quantité de mercure par de l'acide nitrique étendu, cas dans lequel il se forme d'abord du sel neutre, soit en chauffant l'oxide mercureux avec la dissolution du sel neutre. Il cristallise facilement en gros prismes transparens. Chauffé avec peu d'eau, il s'y dissout ; beaucoup d'eau le décompose. Il contient 3,52 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est égal à celui de l'oxide mercureux. L'oxigène de l'oxide est à celui de l'acide comme 3 : 10, ou comme $1\frac{1}{3} : 5$. Ce sel a été découvert par Mitscherlich le jeune. Les autres combinaisons basiques, qu'on obtient, en ajoutant de l'alcali à la dissolution d'un de

ces deux sels, ou en traitant les cristaux par l'eau, ne sont, d'après Mitscherlich le jeune, que des mélanges de différens degrés de saturation, soit entre eux, soit avec de l'oxide mercureux. Il est impossible d'obtenir, par ce moyen, des combinaisons définies. En traitant ces sels par les alcalis ou par l'eau, il se forme d'abord un précipité blanc, qui passe ensuite au gris clair, et finit par devenir d'un gris foncé. Un excès d'alcali précipite de l'oxide mercureux pur.

Nitrate ammonico-mercureux (mercure soluble de Hanemann). On l'obtient en ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution du sel précédent. Par l'addition d'une trop grande quantité d'ammoniaque, la poudre noire devient d'un blanc grisâtre; si l'on examine alors la liqueur superstagnante, on trouve qu'elle contient de l'oxide mercurique, et quand on chauffe le précipité, ou qu'on le fait bouillir avec de l'acide hydrochlorique, il s'en sépare du mercure métallique. Ainsi il paraît que l'affinité dissolvante qu'exerce le nitrate ammonique sur le nitrate ammonico-mercurique suffit pour déterminer la transformation de l'oxide mercureux en mercure et en oxide mercurique. Il ne faut donc jamais ajouter de l'ammoniaque concentrée à la dissolution; car, dans ce cas, il y aurait excès d'ammoniaque dans un point du liquide, et la décomposition dont je viens de parler s'opérerait en cet endroit. Il résulte de là que, pour avoir cette combinaison à l'état de pureté, il faut employer de l'ammoniaque très-étendue, remuer constamment la dissolution du sel mercureux pendant qu'on y verse l'alcali, et s'arrêter dès que la liqueur commence à réagir à la manière des alcalis. Ce sel double est formé de nitrate ammonique et d'oxide mercureux, et l'oxigène de l'acide nitrique, dont la quantité s'élève à 7,68 pour cent, est à celui de l'oxide mercureux comme 5 : 3. C'est Mitscherlich le jeune qui a déterminé ces rapports. Si l'on ajoute une plus grande quantité d'ammoniaque à la liqueur filtrée, provenant du précipité noir, il se

forme un précipité blanc, qui ne se dissout, d'après Soubeiran, ni dans l'eau froide, ni dans l'eau bouillante. Il est, au contraire, soluble dans les acides nitrique et hydrochlorique; les alcalis le précipitent de ces dissolutions. L'ammoniaque le dissout en assez grande quantité. Le gaz sulfide hydrique en sépare du sulfure mercureux. Il contient, d'après Soubeiran, un tiers plus d'oxide mercureux que le sel précédent, en sorte que l'oxigène de l'oxide y est à celui de l'acide nitrique du sel ammonique comme 4 : 5.

Nitrite mercureux. Il est encore inconnu à l'état neutre.

Le sel *basique* prend naissance quand on fait bouillir pendant long-temps le nitrate mercureux avec un excès de mercure; la liqueur devient alors graduellement d'un jaune foncé. On obtient la même combinaison, lorsqu'on expose le nitrate mercureux à une douce chaleur, ou qu'on fait fondre ce sel sur du mercure en appliquant la chaleur avec précaution. Le sel basique forme une poudre jaune-citron, peu soluble dans l'eau.

Phosphate mercureux. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, cristalline, insoluble dans un excès d'acide phosphorique. Exposé à l'action de la chaleur, il est décomposé, et donne pour résidu de l'acide phosphorique contenant très-peu de mercure.

Phosphites de mercure. Ces sels n'existent pas; car l'acide phosphoreux décompose, non-seulement les oxides, mais tous les sels de mercure, et en sépare le mercure sous forme métallique.

Chlorate mercureux. On le prépare en dissolvant l'oxide mercureux dans l'acide chlorique. Il forme des grains cristallins, peu solubles, d'une jaune clair. Chauffé, il se décompose avec une légère détonation, et donne du gaz oxigène et du chlorure mercurique.

Bromate mercureux. Ce sel se précipite sous forme d'une poudre insoluble, d'un jaune clair. Il se dissout dans l'acide nitrique.

Iodate mercureux. Il est blanc et ne se dissout pas dans l'eau.

Carbonate mercureux. On l'obtient en précipitant

le nitrate mercureux par le carbonate potassique. Le précipité se forme sans effervescence, et a une couleur blanche; mais quand on fait bouillir la liqueur, il dégage de l'acide carbonique et devient gris. Il se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique, et dans un excès de carbonate alcalin.

Acétate mercureux. Le meilleur moyen de l'obtenir est de mêler des dissolutions chaudes de nitrate mercureux et d'acétate potassique. Pendant le refroidissement de la liqueur, le sel cristallise en légères paillettes fines et brillantes. Il est à peine soluble dans l'eau froide, et se décompose en partie quand on le traite par l'eau chaude.

Oxalate mercureux. On l'obtient en précipitant le nitrate mercureux par un oxalate alcalin. C'est une poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, qui se décompose avec une légère explosion quand on la chauffe ou qu'on la soumet à une faible percussion.

Oxalate potassico-mercureux. On le prépare en dissolvant l'oxide mercureux dans le suroxalate potassique. Il cristallise en prismes obliques.

Borate mercureux. On l'obtient en mêlant une dissolution de nitrate mercureux avec une dissolution de borax, et évaporant le mélange; le borate mercureux cristallise alors en paillettes brillantes. Il se dissout facilement dans le sel ammoniac. L'acide borique seul ne produit aucun précipité, même dans une dissolution très-concentrée de nitrate mercureux.

Tartrate mercureux. Il se dissout difficilement, et cristallise en paillettes blanches brillantes.

Pyrotartrate mercureux. Il forme un précipité blanc.

Citrate mercureux. C'est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'acide nitrique.

Malate mercureux. Il n'est pas connu.

Pyromalate mercureux. C'est un précipité blanc.

Pyromucate mercureux. Il est également blanc et insoluble.

Benzoate mercureux. C'est une poudre blanche, difficile à dissoudre. Il est volatil et se sublime en cristaux blancs, penniformes.

Le *gallate et le succinate mercureux* sont incolores et insolubles.

Fulminate mercureux. On l'obtient, en dissolvant une partie deux tiers de mercure pur dans vingt parties d'acide nitrique d'une densité de 1,36 à 1,38, et ajoutant à la dissolution refroidie vingt-sept parties d'alcool d'une densité de 0,85. Le mélange est chauffé au bain de sable, jusqu'à ce qu'il entre en ébullition, et retiré du feu aussitôt que la liqueur commence à se troubler. L'ébullition continue ensuite d'elle-même, et s'accroît au point, que le liquide serait chassé hors du vase si l'on n'y versait de petites portions d'alcool, aussitôt que l'ébullition menace de devenir trop forte; l'alcool dont on se sert à cet effet doit être pesé d'avance, en poids égal à celui de l'alcool déjà employé. Quand tout mouvement dans le liquide a cessé, on reçoit le fulminate sur un filtre. Il est d'un gris jaunâtre. Pour le débarrasser du mercure qui s'y trouve mêlé, on le dissout dans l'eau bouillante, et on lui fait subir plusieurs cristallisations; il prend alors la forme de petits cristaux dendritiques blancs, à éclat soyeux et doux au toucher. En évaporant l'eau-mère acide et les eaux-mères provenant des différentes cristallisations, on obtient une nouvelle quantité de ce sel. Le fulminate mercureux se distingue par la propriété, dont il jouit, de brûler avec une explosion très-violente quand on le chauffe jusqu'à 186°, ou qu'on le soumet à une forte percussion. L'étincelle électrique et les étincelles d'un briquet d'acier le font également détoner, de même que l'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés. Pendant l'explosion il se dégage du gaz acide carbonique et du gaz nitrogène, et quand le sel était humide, il se développe un peu d'ammoniaque. Ce sel a été découvert par Howard, et, d'après lui, on l'a appelé pendant long-temps *mercure fulminant de Howard.* Howard essaya de l'employer en place de poudre

à tirer; mais il trouva que l'explosion se faisait en un espace de temps si court, que le canon à fusil crevait avant que le projectile fût mis en mouvement. Depuis quelque temps on l'emploie avec avantage comme poudre de percussion, pour remplacer le mélange de chlorate potassique, de charbon et de soufre; à cet effet, on mêle le sel humide avec un peu de teinture de benjoin (qui lui donne du liant après la dessiccation), on l'introduit goutte à goutte dans les petits dés dont j'ai parlé à l'occasion du chlorate potassique, et on le sèche.

Quand on fait bouillir le fulminate mercureux avec un alcali caustique ou une terre alcaline, il se décompose à moitié, et donne naissance à des sels doubles, dans lesquels l'alcali remplace la moitié de l'oxide mercureux précipité. Le sel potassique, dont la préparation ne réussit pas toujours, se dépose en cristaux jaunes, qui affectent la forme d'étoiles, et détonent par l'action de la chaleur. Le sel cristallisé, redissous, ne cristallise plus, et la liqueur devient laiteuse pendant le refroidissement. Très-souvent on obtient, à la place du sel cristallisé, une poudre jaune, qui ne fait pas explosion. On obtient le sel ammonique en dissolvant le fulminate mercureux, à l'aide d'une douce chaleur, dans l'ammoniaque caustique; pendant le refroidissement le sel double se dépose; il est jaune et grenu, et détone avec violence. En faisant bouillir le mélange, on obtient une poudre jaune-clair, qui ne fait pas explosion.

Sélénite mercureux. On l'obtient, soit par double décomposition, soit en versant goutte à goutte de l'acide sélénieux dans une dissolution de nitrate mercureux. Il forme une poudre blanche, insoluble dans l'eau. Chauffé, il se fond en un liquide brun, qui devient plus clair, en se refroidissant, et prend une couleur jaune. A une température plus élevée, ce liquide entre en ébullition, et distille en gouttes foncées, qui deviennent par le refroidissement d'un jaune de succin, et sont ordinairement transparentes. La potasse caustique décompose ce sel et

met l'oxide mercureux en liberté. L'acide hydrochlorique le décompose aussi; du chlorure mercurique et de l'acide sélénieux se dissolvent, et du sélénium réduit reste en non-solution.

Arséniate mercureux. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, qui se dissout dans l'acide hydrochlorique.

Arsénite mercureux. Il se comporte comme le sel précédent. On l'obtient, soit par double décomposition, soit en faisant digérer le mercure avec de l'acide arsenique.

Chromate mercureux. C'est une poudre d'un jaune orangé, dont la couleur est plus ou moins intense, suivant le degré de concentration de la liqueur d'où il a été précipité. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'acide nitrique, et se transforme dans ce cas en sel mercurique, aux dépens de l'acide chromique; les alcalis précipitent donc de cette dissolution, d'abord du chromate mercurique, puis de l'oxide chromique vert.

Molybdate mercureux. C'est une poudre d'un jaune de soufre, qui est insoluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'acide nitrique. L'infusion de noix de galle le décompose; mais le cuivre ne réduit pas le mercure qu'il contient.

b. Sels à base d'oxide mercurique.

Les sels mercuriques se distinguent des sels mercureux en ce que l'oxide mercurique possède plus d'affinité que l'oxide mercureux pour la plupart des acides.

Sulfate mercurique. On l'obtient en mêlant parties égales de mercure et d'acide sulfurique, ou mieux cinq parties d'acide et quatre de métal, et faisant bouillir le mélange jusqu'à ce qu'il soit transformé en une masse saline sèche. On obtient ainsi un sel blanc cristallin, qui est le sel mercurique neutre, et qui, de même que plusieurs autres sels mercuriques, ne peut exister à l'état de dissolution. Quand on verse de l'eau sur ce sel, il se décompose en sel acide qui se dissout, et en soussel qui

reste. La dissolution du sel acide donne, par l'évaporation, des aiguilles cristallines, blanches, qui attirent l'humidité de l'air, et qui sont précipitées d'une dissolution concentrée quand on y verse de l'acide concentré. Le sel neutre résiste d'abord à l'action de l'eau; mais à l'aide de la digestion la décomposition devient complète, et il reste du sulfate tribasique, d'une belle couleur citrine. Les anciens chimistes l'appelaient *turbith minéral*, parce qu'on croyait qu'il produisait en médecine des effets analogues à ceux d'une racine autrefois employée, et connue sous le nom de *convolvulus turpethum*. Le sulfate tribasique n'est pas totalement insoluble. On a trouvé qu'il se dissout dans 2000 parties d'eau froide et dans 600 parties d'eau bouillante. D'après Sefström, l'oxide mercurique ne se dissout que très-lentement dans l'acide sulfurique concentré, en sorte qu'après avoir fait bouillir le mélange, il en reste une grande partie en non-solution. L'acide étendu le transforme peu à peu en sel basique.

Sulfate ammonico-mercurique. Il forme un sel peu soluble dans l'eau, qui se dissout dans un excès d'ammoniaque. La meilleure manière de le préparer est de mêler le sel mercurique avec du sulfate ammonique. On prétend que quand on traite le sulfate mercurique par l'ammoniaque caustique, le sulfate est en partie décomposé et qu'il se forme de l'oxide mercureux. J'ai lieu de présumer qu'en faisant cette expérience, on a opéré sur un sel contenant de l'oxide mercureux; car nous avons vu que l'ammoniaque forme avec l'oxide mercurique une combinaison d'où elle se dégage, en partie, sans être décomposée, quand on l'expose à l'action de la chaleur.

Le *sulfate* et le *sulfure mercuriques* se combinent exactement de la même manière que le chlorure et le sulfure. On obtient cette combinaison en délayant dans un peu d'eau le sulfate finement pulvérisé, et faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers le mélange. Elle est blanche, mais devient jaunâtre quand on la

lave pendant long-temps. Dans ce composé, le sulfure contient deux fois autant de mercure que le sulfate. Un excès de gaz sulfide hydrique le transforme en sulfure.

Sulfite et hyposulfite mercuriques. L'action qu'exerce l'acide sulfureux sur l'oxide mercurique n'a pas été examinée. Il me semble que l'union de ces deux corps devrait donner naissance à du sulfate mercureux neutre. Herschel essaya de précipiter par l'hyposulfite potassique une dissolution de chlorure mercurique; il obtint un précipité jaune-clair sale, qu'il regarda comme un mélange de chlorure mercureux, de soufre et d'hyposulfite mercurique; selon lui il se formerait, pendant la production de ce précipité, de l'acide sulfurique libre dans la liqueur. Ce résultat a besoin d'être confirmé.

Nitrate mercurique. On l'obtient en faisant bouillir du mercure avec un excès d'acide nitrique, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide ne trouble plus de l'eau contenant de l'acide hydrochlorique; ou bien en dissolvant l'oxide mercurique dans l'acide nitrique. La dissolution acide concentrée de ce sel est décomposée par l'eau, qui en précipite un soussel. D'après Mitscherlich le jeune, le nitrate mercurique neutre ne peut pas exister sous forme solide. Quand on dissout l'oxide mercurique dans l'acide nitrique, ou qu'on fait bouillir du nitrate mercureux ou du mercure avec de l'acide nitrique, la dissolution, fortement concentrée par l'évaporation, donne, d'après Mitscherlich, des cristaux d'un sel basique. Ce sel contient 6,18 pour cent d'eau, dont l'oxigène est égal à celui de l'oxide mercurique; l'oxigène de la base y est à celui de l'acide comme 2 : 5.

Nitrate ammonico-mercurique. On l'obtient en ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution du sel précédent. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau. D'après Mitscherlich le jeune, il est composé de nitrate ammonique et d'oxide mercurique, et l'acide nitrique, qui s'élève à 13,39 pour cent, renferme une quantité d'oxigène qui est à l'oxigène contenu dans l'oxide mer-

curique comme 5 : 3. Si l'on introduit cette combinaison dans une dissolution de nitrate ammonique, et qu'on y ajoute un excès d'ammoniaque, la poudre blanche se dissout complètement, d'après Mitcherlich le jeune, et on obtient au bout de quelque temps, et pendant que l'ammoniaque se vaporise, des cristaux de couleur jaunâtre. Les alcalis et les acides, l'acide hydrochlorique excepté, exercent très-peu d'action sur les cristaux; les sulfures alcalins, au contraire, et l'acide hydrochlorique l'attaquent facilement, et décomposent, les premiers l'oxide mercurique, ce dernier l'acide nitrique et l'ammoniaque. Les cristaux sont composés de nitrate ammonique et d'oxide mercurique; ils contiennent 18,62 pour cent d'acide nitrique, dont l'oxigène est à celui de l'oxide mercurique comme 5 : 2. Selon Soubeiran, on obtient un sel contenant encore plus de base, en versant un certain excès d'ammoniaque dans une dissolution de nitrate mercurique exempte d'oxide mercureux. Le soussel se précipite alors sous forme d'une poudre blanche, qui n'est altérée ni par l'eau ni par les alcalis fixes; l'acide hydrochlorique la dissout, mais les alcalis la précipitent de cette dissolution sans qu'elle ait subi de changement. Ce sel se dissout aussi dans l'ammoniaque, et en quantité d'autant plus grande que cet alcali est plus concentré; l'eau précipite une partie du sel contenu dans cette dissolution. Il est composé de nitrate ammonique et d'oxide mercurique dans une proportion telle, que l'oxigène de l'oxide mercurique est à celui de l'acide nitrique comme 4 : 5, par conséquent double de celui que renferme l'oxide mercurique du sel précédent.

Nitrate et sulfure mercuriques. On obtient cette combinaison, qui a la plus grande analogie avec celle produite par le sulfate, en faisant arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans la dissolution du nitrate. Elle est blanche, et jaunit quand on la lave pendant longtemps, en perdant une partie de son acide. Elle ne renferme point d'eau. Le mercure du sulfure y est à celui

du nitrate comme 2 : 1, c'est-à-dire dans la même proportion que dans les autres composés de ce genre.

Le nitrate et l'iodure mercuriques forment, d'après Liébig, un sel double qu'on obtient en précipitant à moitié, par l'iodure potassique, une dissolution bouillante de nitrate mercurique, et évaporant la liqueur filtrée et limpide; le sel double cristallise alors en paillettes rouges brillantes. L'eau bouillante lui enlève le nitrate.

Phosphate mercurique. Il est blanc et insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide phosphorique.

Chlorate mercurique. On l'obtient en dissolvant l'oxide mercurique dans l'acide chlorique. Il est plus soluble que le chlorure, et, par une évaporation ménagée, on peut le débarrasser en grande partie de ce dernier sel. Il forme des cristaux aciculaires, et se dissout dans quatre parties d'eau froide. Les acides en dégagent du gaz oxigène et du chlore.

Iodate mercurique. Il est soluble dans l'eau.

Carbonate mercurique. Il se précipite sous forme d'une poudre rouge-pâle.

Oxalate mercurique. On l'obtient en précipitant l'acétate mercurique par l'acide oxalique ou par un oxalate. C'est une poudre blanche, insoluble, qui brûle avec une légère détonation quand on l'expose à une température élevée.

Borate mercurique. Jusqu'à présent il est inconnu.

Acétate mercurique. Suivant Stromeyer, on l'obtient en dissolvant l'oxide mercurique à une très-douce chaleur dans l'acide acétique concentré, et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée. Le sel cristallise alors en tables quadrilatères, en partie transparentes, en partie translucides et douées de l'éclat nacré. L'acétate mercurique n'attire pas l'humidité de l'air; mais, dans des vases ouverts, il perd bientôt une partie de son acide, jaunit à la surface et se transforme en sous-acétate. Une partie du sel cristallisé se dissout dans deux parties trois quarts d'eau froide. L'eau bouillante

le dissout en quantité encore plus grande; mais en même temps une partie de l'acide se volatilise en laissant le soussel. Cette décomposition n'a pas lieu quand on a préalablement ajouté un peu d'acide à l'eau dont on se sert pour opérer la dissolution. L'ébullition fait subir à ce sel encore une autre espèce de décomposition par laquelle l'oxide mercurique est réduit, par l'acide acétique, à l'état d'oxide mercureux; en sorte que la dissolution bouillante donne un précipité de chlorure mercureux quand on y verse de l'acide hydrochlorique. L'acétate mercurique se dissout aussi dans l'alcool, quoique en petite quantité; dans ce cas, il est sujet à la même décomposition que quand on le dissout dans l'eau; 100 parties d'alcool n'en dissolvent que 5 $\frac{2}{3}$ de ce sel.

Acétate et sulfure mercuriques. On obtient cette combinaison en faisant arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans la dissolution de l'acétate. Il se forme un précipité blanc qui, d'après Taddei, se dissout totalement dans l'eau bouillante.

Tartrate mercurique. Il se précipite sous forme d'une poudre cristalline, blanche, quand on verse goutte à goutte de l'acide tartrique dans une dissolution d'acétate mercurique; dans ce cas, tout l'oxide mercurique peut être précipité et séparé de sa combinaison avec l'acide acétique.

Citrate mercurique. C'est une poudre blanche, insoluble.

Malate mercurique. Ce sel est d'apparence gommeuse; traité par l'eau, il se décompose et donne naissance à une dissolution acide et à un soussel insoluble.

Benzoate mercurique. Il est soluble dans l'eau, et se dépose sous forme pulvérulente, quand on évapore la dissolution. A une douce chaleur il se sublime en cristaux penniformes. Il se dissout difficilement dans l'eau et dans l'alcool.

Gallate mercurique. L'acide gallique et l'infusion de noix de galle, versés dans une dissolution d'acétate mer-

curique, en précipitent une poudre floconneuse, qui est d'abord d'une couleur jaune rougeâtre, et à la fin d'un jaune de rouille.

Formiate mercurique. Il cristallise en aiguilles.

Succinate mercurique. C'est un sel très-peu soluble dans l'eau.

Sélénite mercurique. 1° *Sélénite neutre.* Il forme une poudre blanche, peu soluble dans l'eau.

2° *Bisélénite mercurique.* On l'obtient en saturant l'acide sélénieux par l'oxide mercurique, jusqu'à ce qu'on voie paraître un précipité de sélénite neutre. Après l'évaporation, le bisélénite cristallise en grands prismes striés. Les cristaux contiennent beaucoup d'eau, et sont légèrement solubles dans l'alcool. L'oxide mercurique de ce sel n'est pas totalement précipité par les alcalis; les carbonates alcalins en précipitent une très-petite quantité, les alcalis caustiques en précipitent davantage; mais la liqueur conserve sa saveur métallique, même quand elle contient un excès d'alcali, et donne du mercure métallique lorsqu'on calcine le sel sec. L'acide sulfureux précipite de ce sel un mélange de sulfate mercureux et de sélénium. Le bisélénite mercurique fond facilement dans son eau de cristallisation; et quand celle-ci est évaporée, il se dessèche en une masse saline, cristalline, qui se sublime, sans subir d'abord la fusion ignée.

Arséniate mercurique. Il se précipite sous forme d'une poudre jaune, soluble dans un excès d'acide.

Arsénite mercurique. C'est un précipité blanc, qui est soluble en brun dans l'arsénite potassique.

Chromate mercurique. D'après Vauquelin, ce sel se dissout dans les acides, et même en partie dans l'eau. Les alcalis le précipitent de sa dissolution dans les acides, sous forme d'une poudre cristalline, pesante, d'un violet foncé. Il est décomposé par un excès d'alcali, et donne de l'oxide mercurique rouge. Il est également décomposé par la calcination; cependant une partie du

sel se sublime en petites aiguilles pourpres quand on le chauffe en vases ouverts.

Antimoniate mercurique. Préparé par double décomposition il forme un précipité orange. Par la voie sèche, on l'obtient en mêlant une partie d'antimoine en poudre avec six à huit parties d'oxide mercurique, et chauffant le mélange dans une cornue de verre. L'antimoine s'oxide, avec dégagement de lumière, aux dépens de l'oxide, du mercure distille, et il reste dans la cornue une masse d'un vert-olivâtre foncé, qui supporte une légère chaleur rouge, sans être décomposée. Cette combinaison se trouve alors, comme les autres antimoniates calcinés, dans une espèce d'indifférence chimique, qui la rend inattaquable, par la voie humide, aux acides et aux alcalis. L'acide hydrochlorique bouillant la dissout en petite quantité, et l'ammoniaque fait naître dans cette dissolution un précipité vert-clair. Chauffé jusqu'au rouge, ce précipité se décompose; il passe d'abord du mercure et de l'oxigène, et il reste de l'acide antimonique, qui abandonne de l'oxigène à une température plus élevée, et laisse de l'acide antimonieux.

Tellurate mercurique. C'est un précipité blanc, insoluble.

C. *Sulfosels de mercure.*

Le mercure forme deux sulfobases, qui sont proportionnelles aux deux oxides.

Le *sulfure mercureux* donne naissance à des sulfosels, qui sont, pour la plupart, noirs ou d'un brun foncé, et insolubles dans l'eau. Soumis à l'action de la chaleur, beaucoup d'entre eux dégagent du mercure et se transforment en sulfosels mercuriques; mais, dans le plus grand nombre des cas, la base se sépare et se sublime.

Les *sulfosels mercuriques* sont de couleur plus claire, et parfois légèrement solubles dans l'eau. Les acides ne les attaquent pas, mais les oxisels mercuriques les décomposent très-promptement.

Sulfocarbonate mercureux. Il se précipite sous forme d'une masse translucide, d'un brun foncé, ayant quelque ressemblance avec le sulfocarbonate plombique. Par la dessiccation il devient noir. Dans la distillation, il ne donne que du mercure et du cinabre, sans traces de sulfide carbonique ; celui-ci se dégage probablement pendant la dessiccation.

Sulfocarbonate mercurique. C'est un précipité noir, qui se maintient en dissolution quand la liqueur renferme un excès du précipitant. A l'état sec il est noir, et donne, par la distillation, du cinabre, sans traces de sulfide carbonique, qu'il paraît avoir perdu dans la dessiccation.

Sulfocyanhydrate mercurique. Il forme un précipité blanc, qui ne tarde pas à se décomposer et à devenir jaune, rouge, et à la fin noir.

Sulfarséniate mercureux. Il donne un précipité noir quand le sel dont on le précipite est entièrement exempt d'oxide mercureux; et, dans le cas contraire, un précipité jaunâtre foncé, qui devient encore plus foncé en séchant. Chauffé dans un appareil distillatoire, ce sel éprouve, à une certaine température, une violente décrépitation, et donne du mercure métallique sans traces de soufre ou de cinabre. La masse décrépitée se sublime ensuite sans altération, et le sublimé n'est autre chose que le composé suivant.

Sulfarséniate mercurique. Ce sel, tant neutre que basique, se présente sous forme d'un précipité jaune foncé, dont la couleur ne change pas pendant la dessiccation. Il se sublime sans abandonner du soufre. Le sublimé, qui est noir et brillant, donne une poudre rouge qui ressemble à du cinabre de mauvaise qualité.

Sulfarsénite mercureux. Il forme un précipité qui est noir, ou, si le sel de mercure contient de l'oxide mercurique, d'un vert grisâtre. Étant distillé, il décrépite avec une violence qui tient de l'explosion, et dégage en même temps du mercure métallique; après

quoi on obtient un sublimé qui est le sel suivant.

Sulfarsénite mercurique. Il forme un précipité floconneux, rouge orangé, qui, lorsque la liqueur contient un excès de chlorure mercurique, devient bientôt tout blanc. Si c'est, au contraire, le sulfarsénite qui prédomine, le sel conserve sa couleur. En séchant, il devient brun foncé; mais, quand on le triture, il donne une poudre jaune foncée. Il entre d'abord en fusion, puis se sublime. Le sublimé vu sur ses bords, ou en lames minces, est translucide et jaunâtre; sa cassure est grise et douée de l'éclat métallique. Il donne une poudre qui est jaune, comme avant la sublimation, lorsqu'elle a été suffisamment triturée. Ce sublimé est du *bisulfarsénite mercurique.* Celui qu'on obtient par la décomposition du sel précédent, avec dégagement de mercure métallique, est du sulfarsénite neutre ; son sublimé est d'un brun presque noir, brillant, opaque, et donne une poudre rouge-foncé.

Sulfomolybdate mercureux. C'est un précipité brun foncé, presque noir, qui donne par la dessiccation une poudre d'un brun foncé. Étant distillé, il donne du cinabre, et laisse du sulfure molybdique gris.

Sulfomolybdate mercurique. Il forme un précipité brun clair, qui n'est point altéré par un excès de sulfomolybdate, mais se décompose instantanément dans une liqueur contenant un excès de chlorure mercurique, liqueur qui donne un précipité blanc et se colore en bleu. Séché, il donne par la trituration une poudre brun-foncé; distillé, il dégage d'abord du soufre, puis du cinabre, et laisse du sulfure molybdique gris.

Hypersulfomolybdate mercureux. C'est un précipité brun foncé.

Hypersulfomolybdate mercurique. Il se précipite sous forme d'une poudre rouge.

Sulfotungstate mercureux. C'est un précipité noir.

Sulfotungstate mercurique. Il se précipite en flocons d'une belle couleur orange, quand on mêle le chlorure avec du sulfotungstate potassique. En séchant, il se

rembrunit, et finit par devenir d'un brun jaunâtre. Sa poudre est rouge-foncé, et prend du poli sous la pression du pilon. Étant distillé, il donne premièrement du soufre, puis du cinabre, et laisse du sulfure tungstique. Si l'on emploie un excès de chlorure pour opérer la précipitation, le précipité devient blanc en peu d'instans; un excès de sulfotungstate potassique le rend noir.

Lorsqu'on mêle le chlorure mercurique avec une dissolution du sel double jaune que forme le sulfotungstate avec l'oxitungstate potassique, on obtient un précipité orange, dont la poudre sèche ne prend pas de poli, et ne se tasse pas sous le pilon, et qui donne, dans la distillation sèche, un courant continu de gaz acide sulfureux.

Sulfotellurates trimercureux et trimercurique. Le premier se précipite en brun foncé, le second en brun jaunâtre. Dans la distillation sèche, le sel trimercureux se convertit en sel trimercurique, en dégageant du mercure. En continuant à chauffer la masse, elle dégage du soufre et finit par se sublimer en totalité. Le sublimé ainsi obtenu est une combinaison de sulfure et de tellurure mercuriques; il est d'un gris foncé, et donne une poudre noire.

XXVII. *Sels d'argent.*

Ils sont incolores, ont une saveur métallique extrêmement désagréable, et forment avec l'acide hydrochlorique un précipité blanc, qui devient noir quand on le laisse exposé à la lumière diffuse, et qui, traité au chalumeau sur du charbon, se réduit en argent métallique. Tous les métaux des sels précédens décomposent les sels d'argent, et en précipitent l'argent à l'état métallique. Ils se dissolvent tous, plus ou moins bien, dans l'ammoniaque caustique. Les sels ferreux et stanneux en précipitent aussi de l'argent métallique; les sels de fer présentent en outre cette particularité, que ceux à base d'oxide fer-

rique sont réduits à l'état de sels ferreux par l'argent avec lequel on fait bouillir leurs dissolutions, tandis que les sels à bases d'oxide ferreux réduisent à la température ordinaire l'oxide argentique, et se transforment à ses dépens en sels ferriques. Ainsi, l'argent se dissout dans une dissolution bouillante de sulfate ferrique, laquelle en est colorée en vert; mais, pendant le refroidissement, l'argent ramené à l'état métallique se précipite, et la dissolution reprend à mesure sa couleur rouge. La plupart des sels argentiques sont noircis par la lumière solaire, mais conservent dans l'obscurité leur couleur blanche. On ne sait pas d'une manière certaine d'où dépend cette coloration en noir, et si l'on doit l'attribuer à du métal réduit ou à la présence d'un sel à un moindre degré de combinaison, et dont la couleur serait noire.

A. *Sels haloïdes d'argent.*

Chlorure argentique. Il se présente sous forme d'une poudre blanche, insoluble, qui se précipite quand on traite, par l'acide hydrochlorique ou par les chlorures, un sel argentique quelconque, l'hyposulfite excepté. Il occupe d'abord un grand volume, et est caséeux; mais quand on le chauffe, il se rassemble en une masse pesante, et blanche comme la neige. Il est insoluble dans l'eau, et la plus petite quantité de chlorure ou d'acide hydrochlorique contenu dans une eau, peut être découverte en y versant une goutte d'une dissolution de nitrate argentique. Au bout de quelques instans la liqueur devient opaline, et, quand on l'expose à la lumière du soleil, elle prend une teinte vineuse et dépose, après quelque temps, une poudre d'un brun foncé. Ce réactif est si sensible à la présence de l'acide hydrochlorique, qu'avec son secours on peut très-bien reconnaître cet acide étendu de 113 $\frac{2}{3}$ millions de fois d'eau; mais d'après Pfaff, qui a fait cet essai, la réaction est presque insensible quand l'acide hydrochlorique est étendu de

227 $\frac{1}{3}$ millions de fois d'eau. L'acide hydrochlorique dissout le chlorure argentique, surtout quand il est concentré, et le chlorure cristallise en octaëdres à mesure qu'on évapore la dissolution. Celle-ci est précipitée quand on l'étend d'eau. Le chlorure argentique se dissout facilement dans l'ammoniaque caustique et cristallise aussitôt que l'ammoniaque se volatilise. Exposé à l'action de la chaleur, il devient d'abord rose, et se fond ensuite en un liquide transparent, jaunâtre, qui forme, après le refroidissement, une masse blanche, susceptible d'être coupée au couteau et dont la consistance tient de celle de la corne; il doit à cette dernière propriété le nom d'*argent corné*, que lui avaient donné les anciens chimistes. La nature nous l'offre dans cet état et même à l'état cristallisé, mais très-rarement. Il n'est pas décomposé par la chaleur rouge, même avec le secours du charbon, quand celui-ci a été préalablement bien calciné; mais lorsqu'on fait passer des vapeurs d'eau sur le sel en fusion, ou sur le sel mêlé avec du charbon, l'argent est réduit, et l'on obtient de l'acide hydrochlorique et du gaz oxigène ou du gaz oxide carbonique. Fondu avec de la potasse caustique ou du carbonate potassique, il se réduit également et donne du gaz acide carbonique et du gaz oxigène. Par la voie humide, au contraire, les carbonates alcalins sont sans action sur lui, et les hydrates l'attaquent très-peu. Dans l'analyse, on a tiré parti de l'insolubilité du chlorure argentique, pour déterminer la quantité d'acide hydrochlorique contenu dans une liqueur. A cet effet, il convient de chauffer la liqueur d'où l'on veut précipiter le chlorure, et, si d'autres circonstances ne s'y opposent, de l'aiguiser par un peu d'acide nitrique, parce que le précipité se dépose alors plus facilement, ou s'agglutine, en sorte qu'il est plus facile à laver. Quand au contraire la liqueur est parfaitement neutre, le précipité y reste long-temps suspendu, et la liqueur, qui a un aspect laiteux, passe ordinairement trouble à travers le filtre. On fait bien de commencer par laver le précipité avec de l'eau dans laquelle

on a versé quelques gouttes d'acide nitrique; sans cette précaution, il arrive quelquefois que quand la dissolution saline est entièrement enlevée par le lavage, l'eau pure devient laiteuse, et passe dans cet état à travers le filtre. Beaucoup de corps, du reste insolubles, possèdent cette propriété. Avant de peser le chlorure argentique obtenu dans les expériences analytiques, il faut le fondre, opération qui s'exécute très-bien dans une petite capsule, ou dans un creuset de porcelaine, au-dessus de la flamme d'une lampe à esprit de vin. Le chlorure argentique fondu adhère si fortement aux parois du vase, qu'on ne parvient à l'en détacher qu'en versant dessus de l'eau, et plaçant un morceau de zinc au milieu de celle-ci. Pour accélérer l'action, on ajoute à cette eau une ou deux gouttes d'acide sulfurique ou d'acide hydrochlorique. Au bout de douze heures, toute la masse de chlorure est réduite à l'état d'argent, qui adhère très-peu au vase. On enlève le zinc et on verse de l'eau sur l'argent pour entraîner les fragmens de zinc qui se sont détachés; mais l'argent ainsi obtenu contient du zinc: aussi quand, après l'avoir lavé, on verse dessus un peu d'acide hydrochlorique ou d'acide sulfurique, se produit-il une effervescence très-vive, qui est due à du gaz hydrogène, et cesse aussitôt que tout le zinc est dissous. On fait bouillir l'argent dans l'eau, et on le fond avec un peu de borax et de nitre, pour l'avoir parfaitement pur. Dans le volume précédent (p. 88), j'ai déjà fait connaître une méthode de réduire le chlorure argentique par la voie sèche; et c'est bien certainement la plus courte de toutes. Souvent on réduit le chlorure non fondu, en le faisant digérer avec de l'eau et quelques gouttes d'acide sulfurique dans un vase de fer, ou en l'introduisant dans un autre vase avec de l'eau, un peu d'acide et du zinc ou du fer, et l'y faisant macérer jusqu'à ce que la réduction soit complète. Mais pour que l'argent ainsi obtenu soit pur, il faut encore le fondre, en sorte que ce procédé est plus long.

Le chlorure argentique est quelquefois employé à ar-

genter les échelles graduées des thermomètres et des baromètres. A cet effet, on mêle intimement le chlorure avec trois parties de potasse calcinée, une partie de craie préalablement soumise à la lévigation, et un peu plus d'une partie de sel marin. Après avoir bien nettoyé la surface du laiton, en la frottant avec du feutre et du tripoli, on l'humecte avec de l'eau salée, et avec le doigt on étend sur le métal une petite portion du mélange que l'on frotte jusqu'à ce que la surface soit argentée. On verse alors de l'eau sur le métal pour enlever la poudre excédante, on essuie bien la partie argentée à l'aide d'un morceau de laine, et on la recouvre d'un vernis incolore.

Sous-chlorure argentique. Il y a long-temps que les chimistes ont remarqué pour la première fois ce composé, mais sans en connaître la nature. Scheele démontra que le chlorure argentique, qui noircit à la lumière, éprouve une espèce de réduction; il trouva qu'il y avait mise en liberté d'acide hydrochlorique, et qu'en traitant par l'ammoniaque le chlorure argentique noir, il restait en non-solution des flocons noirs, qu'il reconnut être de l'argent métallique. On a conclu de ces observations que le chlorure argentique ne devenait noir que par l'action simultanée de la lumière et de l'humidité. Cependant il n'en est pas ainsi; car quand on fond du chlorure argentique dans un tube de verre, qu'on ferme ensuite par les deux bouts, la surface du sel argentique, qui est en contact avec le verre, se noircit peu à peu. Wetzlar a fait voir que quand le chlorure noircit, il y a dégagement de chlore, et que la substance noire n'est pas de l'argent, mais un degré inférieur de combinaison de ce métal avec le chlore. D'après Wetzlar, on peut se procurer le même composé par d'autres moyens; par exemple, en versant une dissolution de chlorure cuivrique ou ferrique sur de l'argent pur en feuilles. L'argent se réduit de suite en petites paillettes noires; on décante la liqueur, et on lave le souschlorure avec de l'eau. Si le contact était

prolongé, on obtiendrait du chlorure ordinaire. La combinaison noire n'est pas attaquée par l'acide nitrique : aussi voit-on que du chlorure argentique sur lequel on a versé de l'acide nitrique, noircit à la lumière du soleil. (Du chlorure sur lequel on a versé de l'acide sulfurique, ou une dissolution de chlore ou de chlorure ferrique, ne devient pas noir quand on l'expose à l'action de la lumière). L'ammoniaque décompose le sous-chlorure en chlorure ordinaire, qui se dissout, et en argent qui reste. La composition quantitative du sous-chlorure n'a pas encore été déterminée.

Chlorures doubles argentique et potassique, sodique et ammonique. On obtient ces sels doubles en faisant bouillir des dissolutions concentrées des chlorures alcalins avec du chlorure argentique. Pendant le refroidissement, le sel double se dépose en cristaux qui affectent ordinairement la forme de cubes. Il est décomposé par l'eau, qui laisse le sel argentique sans le dissoudre. Le chlorure potassique fondu avec le double de son poids de chlorure argentique, donne un liquide jaune. Quand on fait digérer de l'argent en feuilles avec une dissolution concentrée de sel marin, la liqueur devient, d'après Wetzlar, légèrement alcaline, et acquiert une saveur prononcée d'argent en dissolution. Le chlorure argentique absorbe une grande quantité de gaz ammoniaque, et forme avec lui un sel basique double, que l'on peut obtenir cristallisé, en faisant, dans un flacon bouché et à l'aide de la chaleur, une dissolution saturée de chlorure argentique dans l'ammoniaque concentrée, et laissant refroidir lentement la liqueur. Le sel double forme des cristaux cubiques qui perdent l'ammoniaque, et deviennent opaques quand on les expose à l'air, mais conservent leur forme.

D'après Liebig, le chlorure argentique forme un sel double avec le *cyanure potassique.* Le premier est dissous par une dissolution de ce dernier, et, en évaporant la liqueur, le sel double cristallise. Ce sel ne peut pas être préparé à l'aide du cyanure argentique et du chlo-

rure potassique; ces deux sels se décomposent l'un l'autre, et on obtient du chlorure argentique et du cyanure argentico-potassique.

Bromure argentique. Il est insoluble dans l'eau, et forme un précipité qui est d'abord blanc, mais devient d'un jaune pâle en se rassemblant. Il est très-fusible; la masse fondue et solidifiée est transparente, et d'un jaune pur et intense. Ce sel se dissout dans l'ammoniaque; l'acide nitrique concentré en dissout aussi une petite portion, que l'eau précipite de la dissolution. Du reste il partage la plupart des propriétés du chlorure et devient noir à la lumière, même quand l'intensité de celle-ci est insuffisante pour altérer sensiblement le chlorure. Il forme, avec les bromures des métaux alcalins, des sels doubles semblables à ceux que donne le chlorure, et à une douce chaleur il peut être fondu, avec le carbonate sodique, en une masse jaune qui n'est pas parfaitement transparente. L'eau dissout le carbonate alcalin, en laissant le bromure argentique; à une forte chaleur rouge, ces deux sels se décomposent l'un l'autre.

Iodure argentique. Il est d'un jaune pâle, et ressemble du reste au chlorure par son aspect et par son insolubilité. Il est cependant facile de l'en distinguer, en ce qu'il se dissout très-difficilement dans l'ammoniaque, et en ce qu'il est noirci plus lentement par l'action de la lumière. D'après les expériences de Martini, il faut 2500 parties d'ammoniaque d'une densité de 0,960 pour dissoudre une partie d'iodure argentique. On peut donc avoir recours à ce moyen pour séparer du chlorure argentique une très-petite quantité d'iodure. Martini pense même que cette séparation peut s'exécuter avec précision, et qu'il suffit pour cela de tenir compte de la solubilité de l'iodure argentique dans la liqueur ammoniacale employée. Je doute cependant qu'on puisse arriver par ce moyen à un résultat exact, attendu qu'une grande partie de l'ammoniaque perd, en dissolvant le chlorure argentique, le pouvoir de dissoudre l'iodure. Il entre aisément en fusion; à l'état fondu, il est d'un rouge foncé,

et, après le refroidissement, d'un jaune impur, opaque et à cassure grenue. L'acide sulfurique le rend noir en mettant de l'iode en liberté; mais il redevient jaune aussitôt qu'on ajoute de l'eau au mélange. A l'aide de l'ébullition, il se dissout en grande quantité dans les dissolutions concentrées des iodures des métaux alcalins et des terres alcalines. L'eau le précipite de ces dissolutions. D'après Boullay fils, il forme avec l'iodure potassique deux combinaisons cristallisées. Si l'on emploie un excès de sel argentique, on obtient un sel, dans lequel les deux iodures contiennent la même quantité d'iode. Si au contraire, on met un excès d'iodure potassique, il se forme un composé dans lequel l'iodure potassique contient deux fois autant d'iode que le sel argentique. Le premier de ces sels doubles se dissout aisément dans l'eau, et ne cristallise que d'une dissolution très-concentrée; le dernier est moins soluble, et quand on laisse refroidir une dissolution, même étendue, qui a été faite à chaud, le sel se dépose en petits cristaux blancs.

D'après Liebig, le *cyanure potassique* forme, avec l'*iodure argentique*, un sel double analogue à celui produit par le chlorure.

Fluorure argentique. D'après Gay-Lussac et Thénard, il est soluble, ne cristallise pas, et donne, par la dessiccation, une masse saline qui attire l'humidité de l'air. A une température élevée, il se fond comme le chlorure argentique, et la masse fondue se redissout dans l'eau. Exposé, en vases ouverts, à une température plus élevée encore, il dégage du fluor, et la masse fondue se couvre d'une pellicule d'argent, qui devient peu à peu plus épaisse.

Fluorure silicico-argentique. Évaporée jusqu'à consistance de sirop, la dissolution de ce sel donne des cristaux blancs et grenus, qui s'humectent promptement à l'air. Si l'on mêle la dissolution avec une petite quantité d'ammoniaque, il se précipite un sel basique jaune-clair, qui se dissout dans l'ammoniaque, en laissant du silicate argentique.

Cyanure argentique. On l'obtient en versant de l'a-

cide hydrocyanique dans une dissolution de nitrate argentique. Le cyanure se précipite sous forme d'une poudre blanche. Il est insoluble dans l'eau, et ne se dissout dans les acides nitrique et sulfurique qu'autant que ces acides sont concentrés et très-chauds. L'acide hydrochlorique le décompose facilement; il en est de même du gaz sulfide hydrique et des sulfhydrates. Les alcalis caustiques ne le décomposent pas; mais il se dissout facilement dans l'ammoniaque. Il est décomposé par la chaleur rouge, et donne, quand il a été bien séché, de l'argent et du gaz cyanogène; mais lorsqu'il contient de l'eau, il dégage de l'acide hydrocyanique et du cyanogène, et laisse de l'argent mêlé de charbon.

Le cyanure argentique, traité par les cyanures potassique, sodique, calcique, barytique, strontique ou ammonique, forme avec eux des dissolutions incolores, qui n'ont point d'odeur, et dont la saveur est d'abord douceâtre, et ensuite très-désagréable. Ces combinaisons ont été découvertes par Ittner. Elles ne sont précipitées, ni par les chlorures, ni par les alcalis caustiques; mais les acides qui décomposent le cyanure ferroso-potassique, les précipitent. Ils sont insolubles dans l'alcool qui les précipite de leur dissolution dans l'eau. L'acide carbonique de l'air ne les altère pas. Il est facile de faire cristalliser le sel potassique en évaporant sa dissolution; les cristaux sont penniformes, incolores et transparens. Si l'on mêle les dissolutions de ces sels doubles avec des dissolutions neutres de sels métalliques, le cyanure argentique se précipite avec le métal ajouté, qui s'est combiné avec le cyanogène; et il se forme des cyanures doubles, pour la plupart blancs, qui sont de même nature que les cyanures correspondans que forme le fer avec les autres métaux.

Le *cyanure argentique* forme, avec le *nitrate argentique*, un sel double cristallisé qu'on obtient en dissolvant du cyanure argentique récemment précipité, dans une dissolution bouillante et convenablement concentrée de nitrate argentique, et livrant la liqueur à un refroi-

dissement graduel ; le sel cristallise en aiguilles très-brillantes. L'eau dissout le nitrate de ce sel double et laisse le cyanure. Chauffé, il détone avec violence, et donne un résidu d'argent contenant du cyanogène. Dans ce sel double, l'acide nitrique est combiné avec deux fois autant d'argent que le cyanogène.

Sulfocyanure argentique. Il forme un précipité blanc, caséeux, qui n'est pas dissous par l'ammoniaque étendue. A la lumière, il noircit, mais plus lentement que le chlorure.

B. *Oxisels d'argent.*

Sulfate argentique. On l'obtient en dissolvant l'argent dans parties égales d'acide sulfurique bouillant : il se dégage du gaz acide sulfureux, et on finit par obtenir une masse saline, blanche, qui fond à une température peu élevée, et se décompose, en donnant un résidu d'argent, quand on l'expose à une plus forte chaleur. Le sulfate argentique se dissout dans 88 parties d'eau bouillante, et la plus grande partie du sel dissous cristallise, en petites aiguilles, par le refroidissement de la liqueur. On l'obtient aussi en précipitant le nitrate argentique par une dissolution concentrée de sulfate sodique ; mais comme il est assez soluble dans l'eau froide, il en reste beaucoup dans la liqueur, il s'en dissout dans l'eau de lavage. On a aussi proposé de préparer ce sel en dissolvant l'argent à l'aide de l'acide sulfurique, et d'un dixième ou d'un huitième de nitre. On prétend que ce moyen est très-économique, dans le cas où l'on veut purifier l'argent en le précipitant par le cuivre ou le sel marin. Vogel a observé ce fait singulier, que l'argent très-divisé se dissout à froid dans l'acide sulfurique anhydre, sans qu'il y ait dégagement d'acide sulfureux ; jusqu'à présent on ignore à quel état l'argent se trouve dans cette dissolution.

Sulfate argentique ammoniacal. Lorsqu'on dissout du sulfate argentique récemment précipité dans de l'ammoniaque concentrée et chaude, on obtient, pendant le refroidissement de la liqueur, de beaux cristaux incolores

qui se conservent assez bien à l'air, et qui consistent en un soussel double, composé de 21,04 parties d'acide sulfurique, 60,95 d'oxide argentique, et 18,01 d'ammoniaque. C'est du sulfate argentique combiné avec deux fois autant d'ammoniaque que l'acide en exigerait pour donner naissance à du sulfate ammonique. Il ne contient point d'eau, en sorte qu'il ne peut pas être regardé comme un sel ammonique.

Hyposulfate argentique. D'après Héeren, on l'obtient en dissolvant le carbonate argentique dans de l'acide hyposulfurique. Il cristallise en prismes d'une forme régulière, bien prononcée, qui ne s'altèrent pas à l'air. Il se dissout dans deux parties d'eau; par l'action de la chaleur, il se transforme en une poudre grise, qui se dissout dans l'eau bouillante, en laissant pour résidu un peu de sulfure d'argent. L'hyposulfate argentique contient 8,72 parties d'eau, dont l'oxigène est double de celui de l'oxide argentique. Si l'on ajoute un excès d'ammoniaque à la dissolution de ce sel, il se dépose bientôt de petits cristaux d'*hyposulfate argentique ammoniacal.*

Sulfite argentique. On l'obtient en versant de l'acide sulfureux sur l'oxide argentique, ou en précipitant un sel argentique par un sulfite alcalin, ou par de l'acide sulfureux. Le sel se dépose en petits cristaux blancs et brillans, qui sont inaltérables à l'air; d'après Fourcroy, la lumière ne les altère pas non plus. Le sulfite argentique forme des sels doubles avec les sulfites alcalins.

Hyposulfite argentique. D'après les essais de Herschel, l'acide hyposulfureux a une grande affinité pour l'oxide argentique, quoique la combinaison ne tarde pas à se décomposer. Quand on ajoute, par petites portions, une dissolution étendue d'un hyposulfite neutre à une dissolution étendue de nitrate argentique neutre, on obtient un précipité blanc, qui se redissout après quelques instans. Si l'on ajoute, peu à peu, à la liqueur assez d'hyposulfite, pour rendre le précipité permanent, sans cependant décomposer tout le sel argentique, on obtient une masse

floconneuse, d'un gris sale, qui se maintient sans altération; la liqueur, qui renferme de l'hyposulfite argentique, a une saveur sucrée, et n'est précipitée, ni par l'acide hydrochlorique, ni par les chlorures. Si au contraire, on ajoute un excès de précipitant, le précipité est réduit à l'état de sulfure d'argent, tandis que le précipitant passe à l'état de sulfate. Même l'hyposulfite argentique neutre, se décompose peu à peu en sulfate et en sulfure. Si l'on précipite l'hyposulfite barytique par l'acide sulfurique, et qu'on ajoute, au moment de la précipitation, du chlorure argentique à la liqueur, ce sel est dissous, et la liqueur prend une saveur sucrée. En la filtrant et y versant de l'alcool, l'hyposulfite argentique se précipite. Il résulte de cette expérience que l'acide hyposulfureux a plus d'affinité pour l'oxide argentique qu'aucun autre acide.

L'acide hyposulfureux forme, d'après Herschel, avec l'oxide argentique et plusieurs bases, des sels doubles, dans lesquels cet oxide se conserve beaucoup mieux que dans le sel simple. L'oxide argentique montre une tendance si forte à former de semblables sels doubles, qu'il décompose même les hyposulfites alcalins, et en expulse la moitié de la base, en sorte que la dissolution prend une saveur d'alcali caustique. Les hyposulfites solubles dissolvent facilement tous les sels argentiques insolubles, en les décomposant : il faut cependant excepter l'arséniate et l'iodure argentiques; car le premier de ces sels se dissout lentement, et le second n'est dissous qu'en partie. Le sulfate argentique est converti, par les hyposulfites, en sulfure argentique et en acide sulfurique qui devient libre. Les sels doubles, neutres, ont une saveur fortement sucrée, et nullement métallique. On les prépare en mêlant une dissolution neutre d'un hyposulfite quelconque avec du chlorure argentique récemment précipité et bien lavé : on ajoute le chlorure par petites portions, et on en met jusqu'à ce que la liqueur n'en dissolve plus ; après quoi on filtre la dissolution et on la mêle avec une grande quantité d'alcool, qui précipite le sel double. On le lave avec un peu d'alcool , on l'exprime entre des doubles de

papier gris, et on le sèche dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Ces sels étant décomposés par la chaleur, il est nécessaire de les préparer à froid. Si l'on dissout le sel dans l'eau, et qu'on ajoute de l'oxide argentique à la dissolution, il se forme une combinaison plus riche en hyposulfite argentique, qui se précipite sous forme d'une masse cristalline, pulvérulente, volumineuse, blanche. Cette combinaison est peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'ammoniaque, et communique à la liqueur une saveur sucrée, très-intense. D'après les expériences de Herschel, les sels doubles solubles paraissent être composés de telle manière, que l'oxide argentique contient moitié autant d'oxigène que l'autre base; dans les sels peu solubles, au contraire, la quantité d'oxigène est la même dans les deux bases. Herschel a examiné les sels doubles à base de *potasse*, de *soude*, d'*ammoniaque*, de *chaux*, de *strontiane* et d'*oxide plombique*. Les sels formés par la potasse et la soude cristallisent. Le sel ammonique cristallise en paillettes, quand on évapore l'alcool qui a été employé à précipiter le sel double. Ce sel se décompose peu à peu; il est tellement doux, qu'il produit dans le gosier une impression douloureuse; une partie du sel communique à 32000 parties d'eau une douceur sensible. La strontiane ne paraît donner naissance qu'au sel plus riche en hyposulfite argentique et peu soluble; car, quand on traite l'hyposulfite strontique par le chlorure argentique, tout est précipité, et la liqueur ne prend pas de saveur douce ni, par l'action du sulfide hydrique, une teinte foncée. On obtient le sel plombique en mêlant du nitrate plombique avec une dissolution du sel double calcique; du nitrate calcique reste dans la liqueur, et le sel double métallique se précipite sous forme d'une poudre blanche.

Nitrate argentique. On le prépare en dissolvant l'argent dans l'acide nitrique. Quand on suspend de l'argent pur dans de l'acide nitrique pur, et qu'on regarde la liqueur par transparence, en la tenant contre le jour,

on voit que le métal se dissout sans dégagement de gaz, et qu'une dissolution concentrée descend en stries épaisses le long de l'argent. Ce phénomène continue pendant assez long-temps, surtout quand on empêche la liqueur de s'échauffer. La dissolution devient peu à peu verdâtre, ce qui explique le phénomène ; car, à une basse température, l'acide se réduit seulement à l'état d'acide nitreux, qui reste en dissolution. Mais la liqueur ne tarde pas à s'échauffer, et quelquefois l'argent se dissout subitement avec un violent dégagement de gaz. Le sel cristallise, par le refroidissement de la dissolution, en tables incolores, qui ne s'altèrent pas à l'air. Le nitrate argentique se dissout dans un poids d'eau froide égal au sien, et l'alcool bouillant en dissout un quart de son poids; mais la plus grande partie du sel se précipite par le refroidissement de la liqueur alcoolique. Ce sel ne jouit pas de la propriété que possèdent la plupart des sels métalliques, de rougir la couleur de l'infusion ou du papier de tournesol. Exposé à la lumière solaire, il prend une couleur noire; à une température élevée, il se fond en une masse saline, incolore, qui devient noire par une chaleur plus forte. Si l'on place sur une enclume quelques petits cristaux de nitrate argentique, qu'on pose dessus tout au plus un quart de grain de phosphore, et qu'on applique sur le tout un fort coup de marteau, il se produit une forte détonation ; cette expérience pourrait devenir dangereuse, si on la répétait sur des quantités de matière plus grandes. Si l'on introduit du phosphore dans une dissolution très-étendue de nitrate argentique, le phosphore se revêt bientôt d'une couche d'argent, se dissout ensuite et laisse à la fin une croûte creuse d'argent métallique. Madame Fulham a trouvé que quand on plonge un morceau d'étoffe de soie dans une dissolution du sel neutre, et qu'on le suspend ensuite dans une cloche remplie de gaz hydrogène, l'étoffe devient d'abord brune, et prend ensuite la couleur de l'argent métallique, à mesure que la réduction de ce dernier conti-

nue ; la surface présente un aspect inégal, et réfléchit par endroits les couleurs de l'arc-en-ciel. D'après Rumford, quand on fait bouillir la dissolution de ce sel avec du charbon, ou qu'on l'expose à la lumière solaire, après y avoir introduit un morceau de charbon, l'argent se réduit et se dépose sur le charbon. Lorsqu'on essaie de précipiter l'argent par le fer, d'une dissolution acide de nitrate argentique, il se présente un phénomène singulier. Le fer commence à se dissoudre, et il se précipite de l'argent, dont la teinte est d'abord grisâtre, puis blanche. Quelques instans après, la précipitation de l'argent s'arrête, le métal commence à se redissoudre, et la dissolution s'opère bientôt avec assez de rapidité pour que la liqueur s'échauffe; à la fin, le fer parfaitement brillant reste seul. Ce métal ne se dissout pas quand on ajoute à la liqueur une plus grande quantité d'acide nitrique; il reste, sans offrir aucun signe de réaction, comme un métal noble. En introduisant dans la liqueur un autre morceau de fer, les mêmes phénomènes se produisent, et le métal finit par se trouver dans le même état d'indifférence chimique, aussitôt que l'argent précipité s'est redissous. Le fer qui a subi cette altération ne produit aucune réduction dans d'autres dissolutions d'argent ; même dans les dissolutions des sels cuivriques, il ne précipite point de cuivre au premier instant. L'acide nitreux qui se forme, entre pour beaucoup dans les changemens que subit le fer. Si l'on verse de l'acide nitrique rouge dans une dissolution de nitrate argentique, le fer reste sans altération dès les premiers momens. L'altération du fer ne s'étend pas au-delà de la surface ; cependant l'eau n'enlève pas la portion changée, et la surface est tout-à-fait métallique. Si l'on gratte le fer, de manière à enlever la couche extérieure, la nouvelle surface possède toutes les propriétés du fer non altéré. Dans l'eau, le fer perd peu à peu ses nouvelles propriétés, mais il les conserve pendant long-temps dans l'ammoniaque. Ce fait singulier avait déja été publié en 1790 par un Anglais

nommé Keir; mais il ne fixa l'attention des chimistes qu'en 1827, époque à laquelle Wetzlar fit la même expérience. Ce chimiste attribua cette altération du fer à un changement de polarité électrochimique, par lequel le fer serait devenu plus négatif qu'il n'est dans son état ordinaire, exactement comme un métal sur lequel on fixe sur un point un métal plus positif.

Toutes les matières animales, sur lesquelles on étend une dissolution de nitrate argentique, prennent une couleur d'abord blanche, puis noire, ou brune quand la dissolution était étendue; cette couleur ne disparaît pas par le lavage. Même le marbre, l'agate et le jaspe prennent une couleur noire quand on les expose à la lumière du soleil, après les avoir enduits d'une dissolution de ce sel. On teint en noir les cheveux et la barbe en les enduisant d'une dissolution concentrée de nitrate argentique dans l'éther; mais il faut prendre garde de ne pas toucher à la peau, qui deviendrait également noire. La dissolution aqueuse de ce sel, épaissie avec un peu de gomme, peut servir à marquer le coton ou le lin. La place sur laquelle on veut écrire est d'abord enduite d'une dissolution de potasse, puis séchée, opération qui a pour but de roidir l'étoffe et de lui donner une surface lisse; on écrit ensuite sur cette place avec la dissolution d'argent, et l'on place le tout à la fenêtre pour l'exposer à la lumière, et surtout aux rayons directs du soleil. Au bout d'un jour on lave à l'eau la place sur laquelle on a écrit: l'écriture est alors noire et ne peut être effacée. La potasse sert à roidir l'étoffe, à décomposer le sel argentique, et à empêcher que l'acide nitrique n'exerce une action destructive sur le tissu. La dissolution aqueuse de ce sel préserve mieux de la fermentation putride qu'aucun autre corps; la chair et les matières animales sur lesquelles on a versé du nitrate argentique, se conservent sans altération. L'eau qui en contient $\frac{1}{12000}$ ne se corrompt pas, quelque long-temps qu'on la conserve, et lorsqu'on veut s'en servir, il suffit d'y verser quelques gouttes d'une dissolu-

tion de sel marin pour précipiter l'argent. Le nitrate argentique est employé en médecine, soit à l'intérieur, soit à l'extérieur. Dans le premier cas, on l'emploie à l'état cristallisé, et les pharmaciens l'appellent alors *argentum nitratum ;* dans le dernier cas, on le fond et on l'entretient dans l'état de fusion, jusqu'à ce qu'il ait pris une couleur noire, puis on verse la masse fondue dans des moules, pour lui donner la forme de petits cylindres connus sous le nom de *Pierre infernale*. Dans cet état, on l'emploie pour ronger les chairs baveuses et d'autres excroissances. Souvent la pierre infernale est préparée avec de l'argent contenant du cuivre ; dans ce cas, sa dissolution est verte ou bleu-verdâtre, et le malade en souffre beaucoup, quoiqu'il ronge moins que le nitrate pur. Cette différence tient à ce que le sel argentique est décomposé par les parties humides, avec lesquelles on le met en contact immédiat, et les ronge sans se répandre. Le sel cuivrique, au contraire, est dissous par l'humeur des parties sur lesquelles il tombe, se répand dans la plaie et tourmente le malade sans ronger. Le nitrate argentique ne contient point d'eau de cristallisation.

Nitrate argentique ammoniacal. La dissolution du nitrate argentique dans l'ammoniaque chaude, donne, soit par le refroidissement, soit par l'évaporation dans l'obscurité, des cristaux d'un soussel, dans lequel, d'après Mitscherlich le jeune, le nitrate est combiné avec deux fois autant d'ammoniaque què l'acide en exige pour sa neutralisation. Ce sel est très-soluble dans l'eau. Dans l'obscurité, il ne s'altère pas à l'air, mais à la lumière il noircit et dégage de l'ammoniaque.

Nitrate mercurico-argentique. Ce sel double se dissout aisément dans l'eau, qui ne le décompose pas. Il cristallise en prismes. Sa composition est telle, que les deux oxides renferment la même quantité d'oxigène.

Nitrate argentique et cyanure mercurique. On obtient ce sel double en mêlant des dissolutions chaudes des deux sels. Pendant le refroidissement, le sel cristallise en

cristaux transparens, à éclat nacré. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froids; à la température de 100°, il perd son eau de cristallisation, et devient d'un blanc laiteux, mais ne se réduit pas en poussière; exposé à une température plus élevée, il entre en fusion et brûle ensuite avec une forte flamme pourpre et beaucoup de bruit. Dans ce sel double, le mercure exigerait, pour se transformer en nitrate mercurique, deux fois autant d'acide nitrique qu'en renferme le sel argentique.

Nitrate argentique et cyanure cuivrique. Ce sel double prend naissance quand on verse du nitrate argentique sur du cyanure cuivrique encore humide. La combinaison est noire, et insoluble dans l'eau. Chauffée, elle détone et produit un feu vert. Wöhler, qui a découvert ce sel double, le sel précédent et un troisième dans lequel entre du cyanure argentique, et qui sera décrit plus bas, a cherché en vain à combiner le nitrate argentique avec d'autres cyanures.

Nitrite argentique. On obtient ce sel, combiné avec un excès de base, en faisant bouillir de l'argent en poudre avec une dissolution neutre de nitrate argentique, pendant une heure ou jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus d'argent, comme il a été dit au sujet de la préparation du nitrite plombique. Le sel argentique forme une dissolution jaune-clair, qui cristallise difficilement; évaporé jusqu'à ce qu'elle ait une densité de 2,4, elle ne montre aucune tendance à cristalliser; et quand on pousse l'évaporation plus loin, elle se prend en une masse saline. Lorsqu'on jette de l'eau sur cette masse, le sel se décompose en nitrite neutre qui se dissout, et en nitrite surbasique qui reste sous forme d'une poudre jaune insoluble. On peut aussi préparer le sel neutre en neutralisant le soussel par l'acide hydrochlorique, et séparant la dissolution du chlorure précipité. A l'air, le nitrite argentique se transforme en nitrate. Proust, qui découvrit ce sel, le regarda comme du nitrate argenteux; plusieurs de ses expériences méritent d'être citées. La dissolution du sel basique précipita la teinture de tourne-

sol en donnant naissance à une laque bleue, et la dissolution devint neutre. La teinture de coccionnelle donna avec le nitrite une couleur violette, tandis qu'elle en forma une écarlate avec le nitrate, et la dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique fut décolorée, et il y eut, dans ce dernier cas, réduction d'argent. L'ammoniaque caustique en précipita de l'argent métallique, et la liqueur ne renferma plus d'acide nitreux, mais de l'acide nitrique, de l'ammoniaque et de l'oxide argentique, ce dernier à l'état de dissolution dans l'ammoniaque excédante. Si l'on verse quelques gouttes du sousnitrite dans de l'eau bouillante, le mélange devient d'abord jaune, puis rouge, et enfin noir, et l'acide nitreux se transforme en acide nitrique aux dépens de l'oxide argentique.

Phosphate argentique. Il se présente sous forme d'une masse blanche, floconneuse, insoluble dans l'eau. On le prépare, soit en dissolvant dans l'eau de l'acide phosphorique calciné, et mêlant la dissolution de suite avec du nitrate argentique, soit en dissolvant dans l'eau du phosphate sodique fortement calciné, et précipitant la dissolution par le sel argentique. Si la dissolution de l'acide phosphorique n'a pas été récemment faite, ou que l'on se serve de phosphate sodique qui n'a pas été calciné, le phosphate argentique qui se précipite, et qui forme une poudre jaune, n'est pas neutre ; il est à l'état de sel *sesquibasique*, et la dissolution d'où on l'a précipité est acide. Ce sel se dissout dans un excès d'acide phosphorique ; et en évaporant la dissolution, on obtient de petits cristaux d'un sel blanc, probablement acide, que l'eau décompose en laissant un soussel en non-solution. Si l'on fait fondre dans un creuset d'argent de l'acide phosphorique évaporé, l'argent réduit un peu de phosphore ; et en dissolvant ensuite l'acide, on trouve qu'il contient de l'argent, et que des paillettes brillantes de phosphure d'argent nagent dans la liqueur.

L'acide *phosphoreux* réduit l'oxide argentique, surtout quand on chauffe la liqueur.

Chlorate argentique. On l'obtient en saturant de chlore, de l'eau dans laquelle on a délayé un excès de carbonate argentique. Le chlorate argentique se dissout facilement dans l'eau. Deux parties d'eau bouillante en dissolvent une de chlorate, dont une portion se dépose, pendant le refroidissement de la liqueur, sous forme de petits cristaux rhomboïdaux, opaques. Il se dissout aussi dans l'alcool. Les acides hydrochlorique et nitrique, et même l'acide acétique le décomposent. Le chlore le décompose, et donne naissance à du chlorure argentique qui se précipite, tandis qu'il reste de l'acide oxichlorique dans la liqueur. Les cristaux du chlorate argentique entrent en fusion quand on les chauffe, dégagent ensuite de l'oxigène et donnent un résidu de chlorure argentique. Mêlés avec du soufre, ils détonent, par une légère pression, avec plus de violence que le chlorate potassique.

Bromate argentique. Il est peu soluble dans l'eau, et se précipite sous forme d'une poudre blanche, qui est faiblement noircie par la lumière.

Iodate argentique. Il forme un précipité blanc, insoluble, qui se dissout dans l'ammoniaque caustique. Si l'on verse de l'acide sulfureux dans cette dissolution, il se précipite de l'iodure argentique, et l'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique.

Carbonate argentique. Poudre blanche, insoluble.

Oxalate argentique. Il forme une poudre blanche, insoluble, qui détone légèrement quand on l'expose à une température élevée.

Oxalate potassico-argentique. On le prépare en saturant le bioxalate potassique par le carbonate argentique. Il est très-soluble et forme des cristaux rhomboëdriques qui ne s'altèrent pas à l'air.

Borate argentique. On l'obtient en mêlant avec de l'acide borique, une dissolution neutre de nitrate argentique; le borate se précipite alors sous forme d'une poudre cristalline, pesante, qui se dissout dans l'eau, mais très-difficilement.

Acétate argentique. On l'obtient en dissolvant le carbonate dans l'acide acétique. Il cristallise en aiguilles nacrées, légères et volumineuses ; il exige pour sa dissolution 100 parties d'eau froide : par conséquent, le meilleur moyen de le préparer est de mêler des dissolutions concentrées de nitrate argentique et d'acétate potassique, de séparer le précipité et de le dissoudre dans l'eau bouillante; le sel cristallise alors par le refroidissement. Il ne contient point d'eau de cristallisation. Il est facilement décomposé par la chaleur, dégage de l'acide acétique, et donne, en vases ouverts, un résidu d'argent métallique, qui a la forme des cristaux. Soumis à la distillation, ce sel donne, d'après Chenevix, de l'acide acétique concentré, assez pur, et privé du liquide éthéré qui se forme pendant la distillation des autres acétates métalliques.

Tartrate argentique. Poudre blanche peu soluble.

Tartrate potassico-argentique. Sel double, pulvérulent et insoluble.

Pyrotartrate argentique. Précipité blanc, soluble dans les acides.

Citrate argentique. Il se présente sous forme d'une poudre blanche, peu soluble, qui se décompose pendant la distillation, et donne du vinaigre empyreumatique.

Malate argentique. On l'obtient en faisant digérer l'acide malique avec de l'oxide argentique; la masse dégage de l'acide carbonique, et devient d'abord brune, puis incolore. Le sel se dessèche en une masse gommeuse. Si l'on mêle sa dissolution avec de l'acide malique, il se dépose un sel acide, en grains cristallins, qui sont très-solubles dans l'eau, et cristallisent de nouveau quand on évapore la dissolution.

Pyromalate argentique. Précipité blanc.

Mucate argentique. De même.

Pyromucate argentique. Il est soluble dans l'eau; la dissolution devient brune quand on l'évapore. Le sel s'en dépose en petites paillettes qui ne sont pas parfaitement blanches.

Benzoate argentique. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout dans l'eau bouillante, et se précipite, sous forme pulvérulente, pendant le refroidissement de la liqueur.

Gallate argentique. L'infusion de noix de galle précipite en rouge les sels argentiques; le précipité devient brun en séchant.

Formiate argentique. Il cristallise difficilement; les cristaux sont rhomboïdaux et se dissolvent facilement dans l'eau. L'acide formique, produit par l'art, est dédécomposé par l'oxide argentique; il se dégage de l'acide carbonique, et l'argent est réduit. En décomposant le formiate potassique par le nitrate argentique, on obtient cependant une combinaison qui se conserve pendant quelque temps. Le formiate plombique dont l'acide a été obtenu par la voie chimique, précipite l'argent à l'état métallique de sa dissolution dans l'acide nitrique.

Succinate argentique. Il se dissout très-lentement et cristallise en lames longues et minces.

Cyanite argentique. Quand on mêle le cyanite potassique avec du nitrate argentique, le cyanite argentique se précipite sous forme d'une poudre blanche, légèrement soluble dans l'eau bouillante. Chauffé jusqu'au rouge, ce sel devient noir, entre en fusion, s'enflamme même à l'abri du contact de l'air, et brûle avec bruit. Il se dissout aisément dans l'ammoniaque, et, pendant l'évaporation de celle-ci, il se dépose sous forme de grands cristaux lamelleux, demi-transparens, et contenant beaucoup d'ammoniaque; mis en contact avec l'air ou avec de l'eau, les cristaux perdent bientôt l'ammoniaque et deviennent opaques.

Fulminate argentique. 1° *Fulminate neutre* (poudre fulminante de Brugnatelli). On le prépare comme le fulminate mercureux, en dissolvant 1 partie d'argent dans 20 parties d'acide nitrique, d'une densité de 1,36 à 1,38, et prenant d'ailleurs toutes les précautions que j'ai indiquées en parlant de la préparation du sel mercureux. On l'obtient aussi par le moyen suivant: 50

grains de nitrate argentique fondu et réduit en poudre fine sont introduits dans un vase de verre spacieux, et mêlés avec une demi-once d'alcool tiède. On y ajoute ensuite une demi-once d'acide nitrique fumant, qu'on met en une seule fois. La masse entre dans une espèce d'ébullition, et dès que la poudre noire, qui se trouve au fond du verre, est devenue blanche, on verse dessus de l'eau froide, qui arrête subitement toute réaction. L'opération entière exige seulement quelques minutes. Quand on sort la poudre pour la mettre sur le filtre, il faut se garder d'employer à cet effet un corps dur, même une plume; car on a des exemples que la masse mouillée a fait explosion, et tué la personne qui y introduisait un tube de verre. Il faut donc simplement jeter un peu d'eau sur la masse, pour l'enlever du vase et la verser sur le filtre. On la lave bien à l'eau, et on la conserve sous l'eau, jusqu'au moment de s'en servir; on en prend alors de petites portions, tout au plus un demi-grain ou un grain à la fois, on les met sur du papier gris, et on les sèche avec beaucoup de précaution et à une douce chaleur. Le fulminate argentique forme une poudre cristalline, qui ne rougit pas la teinture de tournesol, et qui, à l'air et par l'influence de la lumière, devient d'abord rouge et ensuite noire. Il se dissout dans 36 parties d'eau bouillante, et cristallise, par le refroidissement de la liqueur, en petites aiguilles blanches. Ce sel possède la propriété de brûler avec explosion; il détone avec presque autant de violence que l'argent fulminant ordinaire (oxide argentique ammoniacal), et bien plus fortement que le mercure et l'or fulminans. Un quart de grain de fulminate argentique, jeté sur des charbons ardens, produit une détonation aussi forte qu'un coup de pistolet. Il fait explosion par l'étincelle électrique, par la pression avec un corps dur, quand on le frappe avec un marteau, ou qu'on le touche avec un tube humecté par de l'acide sulfurique concentré; et quand il a été exposé aux rayons du soleil, il détone, d'après Trommsdorff, par le plus

léger contact. De très-petites portions de ce sel, placées entre deux cartes à jouer, détonent fortement quand on tient celles-ci sur la flamme d'une bougie. Voici une manière d'employer ce sel : on coupe avec des ciseaux des bandes de papier d'une longueur quelconque, et de la largeur d'un demi-pouce à un pouce. A l'aide d'une dissolution de colle ou de gomme, on fixe sur le bout de chaque bande une petite quantité de verre en poudre grossière, dans un espace d'environ un quart de pouce. On répand un peu d'argent fulminant sur les bandes, tant au-dessus de l'endroit où se trouve la poudre de verre, que sur la place humectée par l'eau de gomme, puis on met les bandes sécher à l'air. Ensuite on en prend deux, et on les place l'une sur l'autre, en tournant les parties armées en dedans, et de manière à ce qu'elles soient très-rapprochées l'une de l'autre, sans cependant se toucher; le bout de chaque extrémité armée est muni d'une enveloppe mince, qui le presse contre l'autre bande, mais sans l'empêcher de glisser par-dessus. En tirant ensuite les bandes dans le sens de la longueur, les parties chargées de poudre fulminante détonent fortement par la friction qu'elles subissent, en glissant l'une sur l'autre. En voyage on emploie quelquefois ces bandes pour les attacher à la porte de la chambre à coucher, de manière à être éveillé par la détonation qui se produirait si l'on ouvrait la porte. On fait aussi de petits cornets dans lesquels on met le verre en poudre avec un peu d'argent fulminant; on les ferme ensuite en collant un peu de papier sur l'ouverture. Quand on jette ces cornets avec force par terre, ou qu'on marche dessus, ils font explosion. Il faut cependant se garder d'employer ce moyen pour causer des surprises, car il en résulte souvent des malheurs qui, dans beaucoup de pays, ont provoqué des défenses contre cette espèce d'attrapes. Quand on veut préparer cette poudre fulminante, il faut prendre les précautions suivantes : 1° Employer des vases assez grands pour que la liqueur ne déborde pas; car quand l'argent fulminant sèche sur les

parois externes du vase, il fait souvent explosion au moment où l'on veut l'en détacher. 2° Il ne faut jamais approcher une chandelle allumée de la liqueur chaude dans laquelle se trouve l'argent fulminant; car les vapeurs d'éther s'enflamment à une certaine distance du vase, et la masse fait explosion. 3° Ainsi que je l'ai déjà dit, il ne faut jamais remuer la liqueur avec un corps dur, parce qu'on sait par expérience qu'elle peut faire explosion quand on l'agite avec un tube de verre (1).

2° *Fulminate argentique acide.* On l'obtient, en décomposant le sel neutre par la potasse, la soude, la chaux ou la baryte; il se dépose alors de l'oxide argentique, et il se forme un sel double. En filtrant la liqueur et la mêlant avec de l'acide nitrique, le sel acide se précipite sous forme d'une poudre blanche, qui est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout facilement dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement de cette dissolution. Quand on chauffe ce sel, il détone avec violence. D'après les premières analyses de Liebig, les deux tiers de la base sont précipités, et le sel acide est du trifulminate; mais, d'après une analyse plus récente, que Liebig fit avec Gay-Lussac, l'alcali sépare

---

(1) Puisse l'anecdote suivante servir d'exemple à mes jeunes lecteurs. Un opticien en voyage, qui se servait probablement de l'argent fulminant pour préparer le papier fulminant dont j'ai parlé, avait fait venir une petite boîte de cette poudre à l'endroit où il s'était arrêté. A la poste on voulut voir ce que contenait cette boîte, et quand l'opticien y remit le couvercle, la poudre fit explosion, probablement parce qu'il en était resté une petite quantité entre le couvercle et la boîte. La main de l'opticien fut presque totalement enlevee, et on trouva des fragmens d'os sous la table, dont le dessus, quoique épais de plusieurs pouces, fut percé. Des fragmens de la boîte paraissaient en plusieurs endroits avoir pénétré dans la poitrine du malheureux, qui mourut au bout de onze jours. Aucun des employés de la poste ne fut atteint, et malgré la violence de la détonation, qui les priva de l'ouïe pendant quelque temps, il n'y eut point de vitre brisée, effet qu'aurait infailliblement produit une explosion bien plus faible causée par de la poudre ordinaire.

seulement la moitié de l'oxide argentique, et le sel qu'on obtient est du bifulminate.

Fulminate potassico-argentique. On le prépare en décomposant le fulminate argentique par la potasse caustique. La liqueur filtrée a ordinairement une couleur brune, qui provient du papier du filtre, et disparaît quand on la fait bouillir. Après l'évaporation le sel cristallise en lamelles longitudinales, blanches et brillantes. Il a une saveur métallique, ne réagit pas comme les alcalis, se dissout dans huit parties d'eau bouillante, et détone tant par la percussion que par l'action de la chaleur. Il n'est pas précipité par les chlorures.

Fulminate sodico-argentique. On le prépare comme le sel précédent; il est un peu plus soluble que lui et cristallise en petites paillettes rondes, douées de l'éclat métallique et d'une couleur brune-rougeâtre.

Fulminate ammonico-argentique. On l'obtient en saturant par l'ammoniaque le surfulminate argentique, et laissant cristalliser le sel. Il détone fortement. Le sel *basique* s'obtient en dissolvant le sel neutre, à l'aide de la chaleur, dans l'ammoniaque. Après le refroidissement de la liqueur, il se dépose une foule de cristaux blancs, brillans et grenus, qui ont une saveur métallique. On peut à peine toucher à ces cristaux, au milieu du liquide, sans qu'ils fassent explosion; mais tant que la liqueur renferme un excès d'ammoniaque, la détonation ne se propage pas d'un grain à l'autre. Le maniement de cette combinaison présente les plus grands dangers; car elle détone trois fois plus fortement qu'une pareille dose de fulminate argentique neutre.

Fulminate barytico-argentique. Il cristallise en grains d'un blanc sale, se dissout difficilement dans l'eau, et détone fortement.

Fulminate strontico-argentique. Il ressemble au sel précédent.

Fulminate calcico-argentique. Il forme de petits grains cristallins, jaunâtres et pesans, qui se dissolvent aisément dans l'eau froide.

Fulminate magnésico-argentique. Il forme deux composés distincts : l'un se présente sous forme d'une poudre rose, insoluble, qui ne fait pas explosion, mais décrépite seulement; l'autre se dépose en cristaux capillaires, blancs, et détone fortement.

Séléniate argentique. Il a beaucoup d'analogie avec le sulfate sous le rapport de la couleur, de la forme cristalline, et de la solubilité. Il forme avec l'ammoniaque du *séléniate argentique ammoniacal*, composé, d'après Mitscherlich, de 29,7 parties d'acide sélénique, 54,26 d'oxide argentique et 16,04 d'ammoniaque. Les multiples sont les mêmes que ceux du sulfate. Exposé à l'air il abandonne l'ammoniaque.

Sélénite argentique. On l'obtient en mêlant le nitrate argentique avec de l'acide sélénieux; le sélénite se précipite alors sous forme d'une poudre blanche. Il est soluble en petite quantité dans l'eau bouillante. L'acide nitrique bouillant le dissout; mais il se précipite, quand on ajoute de l'eau froide à la dissolution. Étendue d'eau bouillante, la dissolution ne se trouble pas, et quand on la livre à un refroidissement graduel, le sel cristallise en aiguilles blanches. Il n'est pas noirci par la lumière, fond à peu près à la même température que le chlorure, et donne, après le refroidissement, une masse opaque, blanche, cassante, à cassure cristalline. Exposé à une forte chaleur, ce sel dégage du gaz oxigène, tandis qu'il se volatilise de l'acide sélénieux, et le sélénite se couvre d'une pellicule d'argent.

Arséniate argentique. Il se comporte comme le phosphate et se précipite sous forme d'une poudre brunâtre, qui est un sel basique. Si l'on fait fondre, à l'aide de la chaleur, un mélange d'acide arsenique et d'argent, celui-ci se dissout avec dégagement d'acide arsénieux, et la masse se fond en un verre incolore, qui contient un excès d'acide. L'eau dissout l'acide, et laisse le sel brun en non-solution. Exposé à une haute température, il donne du gaz oxigène, de l'acide arsénieux et de l'arséniure d'argent.

Arsénite argentique. En versant des arsénites dans des dissolutions d'argent, le sel argentique se précipite sous forme d'une poudre jaune, qui devient peu à peu d'un gris foncé. Alex. Marcet regarde le nitrate argentique comme le meilleur réactif pour découvrir la présence de l'acide arsénieux, et il propose de l'employer, à cet effet, comme il suit. On mêle du nitrate argentique avec un excès d'ammoniaque, on trempe dans cette dissolution un tube de verre, et on introduit celui-ci dans la liqueur contenant l'acide arsénieux ; il se forme alors autour du tube un nuage jaune, qui ne tarde pas à se précipiter au fond du vase. Cette manière d'opérer réussit quand la liqueur est exempte de corps organiques, d'acide hydrochlorique et d'acide phosphorique; mais quand elle renferme un de ces corps, il faut avoir recours au procédé que j'ai indiqué dans le secondvolume.

Chromate argentique. Précipité à froid, il est pourpre ; à chaud, d'un brun-rougeâtre. Quand la dissolution renferme un excès d'acide, le précipité est d'un rouge carmin, et, quand elle est en même temps chaude, elle retient une grande quantité du sel, qui forme ensuite des cristaux rouge rubis. Ce sel devient brun à la lumière, se dissout dans l'acide nitrique, entre en fusion, et se décompose à une haute température, en donnant un résidu d'argent et des scories d'oxide chromique.

Quand on dissout le chromate argentique dans l'ammoniaque chaude, et qu'on laisse refroidir la liqueur, on obtient du *chromate argentique ammoniacal*, en cristaux jaunes, qui ont la même forme, et qui sont composés d'après les mêmes multiples que le sulfate et le séléniate. Ce sel perd à l'air l'ammoniaque qu'il contient. D'après Mitscherlich, il est composé de 25,74 parties d'acide chromique, 57,32 d'oxide argentique, 16,94 d'ammoniaque.

Le *molybdate* et le *tungstate argentiques* sont blancs, insolubles et pulvérulens.

L'*antimoniate*, le *tellurate* et le *tantalate argentiques*, forment des précipités blancs, insolubles.

C. *Sulfosels d'argent.*

Parmi les métaux proprement dits, l'argent forme une des sulfobases les plus énergiques. Les sulfosels argentiques sont insolubles dans l'eau, d'un brun foncé, noircissent en séchant, et se conservent assez bien à l'air.

Sulfocarbonate argentique. Il forme un précipité brun foncé, soluble en brun foncé dans un excès du précipitant. A l'état sec, il est noir, brillant, difficile à réduire en poudre; étant distillé, il donne une quantité insignifiante de sulfide carbonique, une quantité notable de soufre et un résidu de sulfure d'argent mêlé de charbon.

Sulfocyanhydrate argentique. Il forme un précipité jaune, qui se conserve assez bien, surtout quand on a employé, pour le préparer, des dissolutions un peu étendues.

Sulfarséniate argentique. Il se précipite en brun foncé, et paraît d'abord être en dissolution dans la liqueur; mais il se rassemble ensuite, se tasse au fond du vase, comme un corps pesant, et devient noir. Après la dessiccation, il forme une masse noire, dont la poudre est brune. Le sel neutre et le sel basique se comportent absolument de la même manière. Soumis à la distillation, il ne donne ni soufre ni sulfide arsenique, et fond, au rouge cerise, en un globule métallique, gris et brillant, sans dégager aucun produit volatil. Le globule est doux et malléable, et ne peut être réduit en poudre. Chauffé au contact de l'air, il donne un résidu de sulfure d'argent, tandis que le sulfide arsenique est brûlé.

Sulfarsénite argentique. Il forme un précipité brun-clair, qui dans les premiers instans est transparent, mais se rassemble ensuite en masse et devient noir. Dans la distillation il donne du sulfide arsénieux s'il en contient un excès, puis se fond et en donne une nouvelle quantité jusqu'à ce qu'il ne reste que le sel neutre, qui ne s'altère plus. C'est une masse métallique noire, qui donne par la trituration une poudre brun-clair, semblable au précipité

considéré dans les premiers instans de sa formation. Si l'on mêle une dissolution saturée de chlorure argentique dans l'ammoniaque avec un bisulfarsénite, on obtient un précipité jaune-foncé, qui est du *sulfarsénite sexargentique.*

Sulfomolybdate argentique. C'est un précipité noir, qui, à l'état sec, donne une rayure éclatante, d'un gris plombé.

Hypersulfomolybdate argentique. Il est d'un brun foncé, et noir en masse.

Sulfotungstate argentique. Il forme un précipité brun-foncé, qui devient noir en peu de temps. En distillation, il donne du soufre et devient d'un gris plombé, brillant.

Sulfotellurate triargentique. C'est un précipité noir, volumineux, qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir. Soumis à la distillation, il donne du soufre, et laisse un globule métallique fondu, d'un gris plombé. Ce globule ne s'altère pas quand on le fond au contact de l'air; il est ductile comme du plomb, peut être aplati, sans gercer sur les bords, et paraît consister en tellurure d'argent.

Hyposulfantimonite triargentique. On le rencontre à l'état cristallisé dans la nature; les minéralogistes lui ont donné le nom d'*argent rouge.* Les cristaux sont très-beaux, d'un rouge rubis vus par transparence, et d'un brun foncé par réflexion. La base et le sulfide y contiennent la même quantité de soufre. Quelquefois ce sel est mêlé avec du sulfarsénite triargentique, avec lequel il paraît être isomorphe; il est alors opaque, et d'une couleur plus foncée.

XXVIII. *Sels de rhodium.*

Les sels de rhodium sont encore peu connus. Les sels haloïdes paraissent être rouges; les oxisels, jaunes, rouges ou bruns. On ne connaît point de sulfosels de ce métal. Les sels de rhodium ne sont pas précipités instantanément par les alcalis; mais quand on les fait di-

gérer avec eux, ils déposent au bout de quelque temps de l'oxide rhodique jaune-verdâtre. Le gaz sulfide hydrique les précipite en brun-noirâtre, mais seulement à l'aide de la chaleur. Tous les sels de rhodium sont décomposés, et le rhodium est réduit, quand on les expose, sous forme sèche, à l'action simultanée d'une douce chaleur et du gaz hydrogène. Jusqu'à présent on ne connaît au rhodium qu'une seule série de sels.

A. *Sels haloïdes de rhodium.*

Chlorure rhodique. Pour l'obtenir on verse peu à peu une dissolution d'acide hydrofluosilicique dans une dissolution de chlorure rhodico-potassique, et on s'arrête aussitôt qu'il ne se forme plus de fluorure silicico-potassique. On évapore jusqu'à siccité la dissolution filtrée, et on reprend la masse par l'eau, qui laisse, sans la dissoudre, une petite portion de fluorure silicico-potassique; on ajoute de l'acide hydrochlorique à la dissolution, et on évapore celle-ci jusqu'à siccité, pour chasser les traces d'acide hydrofluosilicique que le sel peut contenir. Le sel sec est d'un noir brun et nullement cristallin; il supporte sans se décomposer une assez forte chaleur, et, arrivé au point où il se décompose, il se transforme immédiatement en métal et en chlore, sans passer par un degré intermédiaire de combinaison. A l'air, il se résout en un sirop brun; sa dissolution dans l'eau est d'une belle couleur rouge. Il a une saveur métallique, légèrement astringente. Il est composé de 66,24 parties de rhodium et 33,76 de chlore.

Chlorure rhodoso-rhodique. On l'obtient en chauffant du rhodium en poudre fine (tel qu'on l'obtient par la réduction de ses sels doubles au moyen du gaz hydrogène) dans un courant de gaz chlore, qui le convertit peu à peu en une poudre rose, insoluble dans l'eau et dans les acides. Cette poudre est formée de 54,07 parties de rhodium et 45,93 de chlore, proportions qui correspondent à une composition d'après laquelle ce sel serait formé de deux chlorures, dont l'un renfermerait

sur la même quantité de métal un tiers moins de chlore que le chlorure rhodique, et qui seraient combinés, dans le sel double, dans la proportion requise pour contenir tous deux la même quantité de rhodium.

Chlorure rhodico-potassique. On le prépare en mêlant du rhodium en poudre fine avec un poids égal au sien de chlorure potassique, et chauffant le mélange intime, dans un courant de gaz chlore, jusqu'à ce que ce gaz cesse d'être absorbé. La chaleur peut être élevée jusqu'au rouge obscur, et à cette température l'absorption est plus forte qu'à une température moins élevée. On obtient ainsi une masse saline, noire, qui n'a pas subi de fusion et se dissout dans l'eau; la dissolution, qui est d'une belle couleur rouge, donne, après l'évaporation, des cristaux rouge-foncé, dont la forme est rarement bien prononcée. D'après Wollaston, les cristaux forment des prismes rectangulaires à quatre pans, terminés par des pyramides à quatre faces. Ce sel est insoluble dans l'alcool; mais lorsqu'on essaie de le précipiter par l'alcool d'une dissolution concentrée dans l'eau, une partie du sel reste dissoute dans la liqueur spiritueuse, et ne s'en sépare pas quand on y ajoute une plus grande quantité d'alcool. Quand on distille cette liqueur spiritueuse, la plus grande partie du sel dissous se réduit à l'état métallique. Le sel cristallisé contient 4,77 pour cent d'eau, qui ne se vaporise pas à la température de 100°, mais qui peut être chassée par une plus forte chaleur, sans que le sel restant soit décomposé. Le sel anhydre contient 41,5 pour cent de chlorure potassique et 58,5 de chlorure rhodique; le chlore de ce dernier est à celui du sel potassique comme 3 : 2. L'oxigène de l'eau de cristallisation est exactement suffisant pour transformer le potassium en potasse.

Chlorure rhodico-sodique. On le prépare comme le sel potassique; seulement il est nécessaire d'employer 2 parties de chlorure sodique sur une de rhodium. On peut aussi l'extraire des minerais de platine, par la méthode décrite à l'article de l'extraction du rhodium. Il se dissout dans l'eau, et la dissolution, qui est d'une

couleur rouge très-belle, donne, après l'évaporation, de grands cristaux prismatiques d'un rouge foncé. Le sel cristallisé contient 30 pour cent d'eau de cristallisation, dont il perd une portion à l'air sec, en se couvrant d'une poudre rouge. Exposé à l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation, qu'il retient avec opiniâtreté. Avec l'alcool il se comporte comme le sel potassique. Le sel anhydre est composé de 45,55 parties de chlorure sodique et 54,45 de chlorure rhodique, qui contiennent tous deux la même quantité de chlore. Ainsi la composition du sel sodique n'est pas proportionnelle à celle du sel potassique. L'eau de cristallisation renferme 6 fois autant d'oxigène qu'il en faudrait pour transformer le sodium en soude.

Chlorure rhodico-ammonique. On l'obtient en ajoutant du sel ammoniac à la dissolution du chlorure, et évaporant la liqueur. Le sel double ressemble beaucoup au sel potassique, se dissout moins bien dans l'eau que le sel sodique, et se décompose quand on le chauffe, en donnant un résidu de rhodium.

Quand on mêle du chlorure rhodico-sodique avec de l'ammoniaque en certain excès, le sel perd peu à peu sa couleur rouge et devient jaune. En même temps il se précipite de l'oxide rhodique ammoniacal, et la dissolution retient un sel double basique. En l'évaporant jusqu'à siccité et traitant le résidu par l'eau, celle-ci laisse sans la dissoudre une poudre jaune qui paraît être composée de chlorure ammonique et d'oxide rhodique.

B. *Oxisels de rhodium.*

Sulfate rhodique. On le prépare en dissolvant du sulfure de rhodium, préparé par la voie humide, dans de l'acide nitrique fumant; on obtient un liquide brun-jaunâtre et une poudre brune. Cette dernière est du sulfate rhodique neutre, et le liquide est une dissolution du même sel dans l'acide nitrique. En décantant l'acide et traitant la poudre brune par l'eau, elle se dissout. La

dissolution se dessèche en un sirop brun qui n'offre aucune trace de cristallisation. Si l'on essaie de chasser l'eau par la chaleur, le sel se boursoufle comme de l'alun, et laisse une masse poreuse, gonflée, qui paraît d'abord insoluble dans l'eau, mais finit par s'y dissoudre, absolument comme l'alun calciné. Exposé à l'air, ce sel commence à se liquéfier au bout de quelques heures, et il passe ainsi plus promptement à l'état liquide que quand on verse de l'eau dessus. La dissolution concentrée est d'un rouge sombre tirant sur le jaune, et je crois avoir remarqué qu'elle devient d'un rouge plus intense quand elle a été conservée pendant quelque temps.

Sulfate rhodico-potassique. On l'obtient en mêlant du rhodium en poudre fine avec du bisulfate potassique et chauffant le mélange, dans un creuset de platine couvert, jusqu'au rouge obscur, température à laquelle on le maintient pendant quelque temps. Peu à peu il se dégage du gaz acide sulfureux et le sel se colore en rouge-brun foncé. La dissolution du métal s'opère lentement, et pendant l'expérience il se vaporise beaucoup d'acide. Mais on peut laisser refroidir le sel, y ajouter une quantité convenable d'acide sulfurique, et continuer ensuite à faire digérer le mélange. Le sel solidifié est jaune ou jaune-foncé, rarement rose. Il se dissout en jaune dans l'eau, très-lentement quand celle-ci est froide, avec rapidité quand elle bout. Les alcalis versés dans la dissolution précipitent une grande partie de l'oxide rhodique; mais celui-ci n'est totalement précipité ni par les alcalis ni par le gaz sulfide hydrique. Pour en extraire tout l'oxide rhodique, il faut mêler le sel avec un excès de carbonate potassique ou sodique secs, et chauffer le mélange jusqu'au rouge; en traitant la masse calcinée par l'eau, tout l'oxide rhodique reste.

On obtient un autre sulfate rhodico-potassique, en ajoutant au chlorure de ces bases une certaine quantité d'acide sulfureux. Au bout de quelques heures la dissolution, dont la couleur devient de plus en plus pâle, dépose une poudre blanche, qui est encore blanche après

avoir été lavée, ou d'un blanc tirant à peine sur le jaune. Ce sel est presque insoluble dans l'eau, et très-peu soluble dans l'acide sulfurique; ces deux liquides, mis en contact avec le sel, prennent une couleur jaune. Les alcalis en séparent, à l'aide de la digestion, de l'oxide rhodique. Il contient 0,28 de son poids de rhodium, et paraît être composé de telle manière, que le sulfate rhodique contient trois fois autant d'acide sulfurique que le sulfate potassique, c'est-à-dire d'après les mêmes multiples que l'alun.

Nitrate rhodique. On l'obtient en dissolvant l'oxide rhodique dans l'acide nitrique, jusqu'à saturation complète de l'acide. Il forme un sel déliquescent, d'un rouge foncé.

Nitrate rhodico-sodique. Il forme des cristaux rouge-foncé et se dissout facilement dans l'eau; mais il est insoluble dans l'alcool.

Acétate rhodique. Il forme une dissolution rouge.

Acétate rhodico-sodique. Ce sel double est rouge, très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

XXIX. *Sels de palladium.*

Le palladium forme deux séries de sels, dont l'une seulement est un peu connue, celle qui constitue les *sels palladeux*, tandis que l'autre, qui comprend les *sels palladiques*, est presque inconnue. Les sels palladeux sont jaunes ou d'un jaune brunâtre. Les alcalis caustiques y font naître un précipité jaune, qui est un sel basique, et se dissout dans un excès d'alcali, sans colorer la liqueur. Le palladium est précipité, à l'état métallique, des dissolutions des sels palladeux, par tous les métaux précédens, l'argent et le rhodium exceptés. Le même effet est produit par les sels stanneux et ferreux, et, à l'aide de la chaleur, par l'acide sulfureux. Ils sont également réduits quand on distille l'alcool avec lequel on les a mêlés. On prétend que les dissolutions de ces sels prennent une teinte bleue ou verte, quand on y verse

de l'ammoniaque et un peu de chlorure stanneux; mais cela n'arrive que quand le palladium contient du cuivre. Sous forme sèche les sels de palladium sont réduits par le gaz hydrogène, à l'aide d'une douce chaleur.

A. *Sels haloïdes de palladium.*

Chlorure palladeux. On l'obtient en dissolvant le palladium dans de l'acide hydrochlorique auquel on a ajouté un peu d'acide nitrique, et évaporant la dissolution jusqu'à siccité, pour en séparer tout l'acide nitrique. Il reste une masse saline, cristalline, d'un brun foncé, qui est noire après avoir perdu son eau de cristallisation. On peut la fondre dans des vases de verre. Chauffée dans des vases de platine, elle se charge de chlorure platineux, qui lui donne une couleur vert-bleuâtre. Chaque fois qu'on évapore le chlorure palladeux jusqu'à siccité, une partie du sel se décompose, il se dégage de l'acide hydrochlorique, et en traitant le sel par l'eau, celle-ci laisse, sans la dissoudre, une poudre couleur de rouille, qui est du chlorure palladeux basique. Le chlorure palladeux est composé de 60,03 parties de palladium et 39,97 de chlore.

Chlorure palladoso-potassique. On l'obtient en ajoutant du chlorure potassique à la dissolution du sel précédent, et évaporant la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Le sel double cristallise en prismes quadrilatères d'un jaune sale, qui ont une teinte brunâtre quand ils sont volumineux. On a annoncé que, vus par transparence, ils étaient rouges dans un sens et verts dans un autre sens. Je n'ai pas trouvé que cette observation fût exacte, et elle se rapporte sans doute à du sel qui contient du cuivre. Le chlorure palladoso-potassique se fond à une douce chaleur, mais il ne tarde pas à dégager du chlore; l'eau par laquelle on le traite, laisse alors, sans la dissoudre, une quantité de palladium proportionnelle à la quantite de chlorure décomposé. Il est assez soluble dans l'eau, et beaucoup plus dans

l'eau chaude que dans l'eau froide. L'alcool le précipite d'une dissolution concentrée chaude, en paillettes cristallines, jaunes et brillantes comme de l'or. Il est peu soluble dans l'alcool anhydre, mais l'esprit de vin d'une densité de 0,84 en dissout déjà une quantité notable; en distillant la dissolution, le sel double est décomposé et le palladium réduit. Le chlorure palladoso-potassique ne contient point d'eau de cristallisation. Il est composé de 54,31 parties de chlorure palladeux et 45,69 de chlorure potassique; les deux chlorures y renferment la même quantité de chlore.

Chlorure palladoso-sodique. Ce sel double se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool, et attire l'humidité de l'air.

Chlorure palladoso-ammonique. Ses propriétés physiques sont les mêmes que celles du sel potassique. Soumis à la calcination, il donne du palladium pour résidu.

D'après les essais de Bonsdorff, le chlorure palladeux forme des sels doubles avec la plupart des autres chlorures. Bonsdorff a obtenu ceux que forme ce sel avec les chlorures de barium, de calcium, de magnésium, de manganèse, de zinc, de cadmium et de nickel. Tous ces sels doubles ont une teinte brunâtre, et se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'alcool. Les sels de cadmium, de nickel et de manganèse ne s'altèrent pas à l'air. Ce dernier est presque noir, et forme des cristaux cubiques, ou approchant du cube. Les sels doubles de calcium, de magnésium et de zinc sont déliquescens.

On obtient du *chlorure palladeux ammoniacal* en ajoutant une certaine quantité d'ammoniaque à la dissolution du chlorure. Le sel ammoniacal se précipite sous forme d'une poudre couleur de chair. On obtient un autre chlorure ammoniacal en versant de l'ammoniaque dans la dissolution jusqu'à ce que le précipité soit redissous, et abandonnant à l'évaporation spontanée la liqueur qui est d'abord jaunâtre et se décolore peu à peu; le chlorure se dépose alors sous forme de cristaux incolores et rayonnés, qui sont ordinairement mêlés avec

une poudre jaune, qui consiste en un troisième sel basique. On ne connaît encore, ni la composition du sel rouge, ni celle du sel incolore. Si l'on évapore jusqu'à siccité la dissolution dans l'ammoniaque, il reste une masse saline qui, traitée par l'eau, laisse une poudre vert-jaunâtre, qui paraît être de même nature que la poudre jaune susmentionnée : elle ne contient point d'eau combinée, et est composée de chlorure palladeux et d'ammoniaque dans une proportion telle que le chlore du chlorure, converti en acide hydrochlorique, suffirait pour former du chlorure ammonique avec l'ammoniaque.

Chlorure palladique. On l'obtient en dissolvant le chlorure palladeux sec dans l'eau régale concentrée et chauffant doucement la dissolution. Il n'existe qu'à l'état de dissolution; celle-ci est d'un brun si foncé qu'elle paraît noire. Ce sel se distingue du chlorure palladeux, en ce qu'il forme un précipité rouge avec le chlorure potassique, tandis que ce dernier sel ne produit point de précipité, ou en produit un jaune dans la dissolution du chlorure palladeux. Quand on l'étend d'eau ou qu'on l'évapore, il dégage du chlore et se transforme en chlorure palladeux. Il contient sur la même quantité de métal une fois plus de chlore que le sel palladeux.

Chlorure palladico-potassique. On l'obtient en traitant par l'eau régale le chlorure palladoso-potassique réduit en poudre fine, et évaporant, jusqu'à siccité, la liqueur superstagnante. Le chlorure double reste sous forme d'une poudre rouge de cinabre, dans laquelle on découvre, à l'aide de la loupe, de petits cristaux octaëdriques. Quand ces cristaux sont assez grands pour qu'on puisse en reconnaître la forme, le sel est d'un brun foncé. Chauffé jusqu'au point où il entre en fusion, il abandonne du chlore et se transforme en sel palladeux; l'eau froide en dissout une très-petite quantité, en prenant une couleur jaunâtre et l'odeur du chlore. Traité par l'eau chaude, il se dissout avec dégagement de chlore, et se décompose en grande partie; de l'oxide palladique se précipite, et la liqueur se charge d'acide hydrochlori-

que libre. Par une ébullition prolongée, il est totalement réduit à l'état de chlorure palladoso-potassique. Quand on le dissout, en vases clos, dans l'eau bouillante, une partie du sel cristallise pendant le refroidissement, sans avoir subi d'altération. L'eau-mère renferme du sel palladeux et exhale une odeur de chlore. L'acide hydrochlorique le dissout sans le décomposer, mais seulement en petite quantité ; pendant l'évaporation spontanée de l'acide, le sel cristallise. L'alcool froid n'exerce pas d'action sensible sur ce sel, et n'en est pas coloré ; l'alcool bouillant le décompose, avec formation d'éther. Si l'on verse dessus de l'ammoniaque caustique, celle-ci se décompose avec une effervescence due au dégagement du gaz nitrogène, et il se forme du sel palladeux. Il n'est ni décomposé ni dissous par de l'eau contenant en dissolution du chlorure potassique, sodique ou ammonique ; ainsi ces sels, quand ils sont mêlés avec le chlorure palladico-potassique, peuvent en être extraits à l'aide d'une quantité d'eau convenable. Il ne renferme point d'eau combinée. Il est composé de 62,45 parties de chlorure palladique, et 37,55 de chlorure potassique ; le premier renferme deux fois autant de chlore que le second, et le rapport entre le palladium et le potassium est le même que dans le sel palladeux.

On n'est pas parvenu à obtenir du *chlorure palladico-sodique*, probablement parce que le sel est très-soluble et que l'eau le décompose.

Chlorure palladico-ammonique. On l'obtient comme le sel potassique ; il lui ressemble parfaitement, et n'est pas plus soluble.

L'*iodure* et le *fluorure* de palladium sont inconnus. Les fluorures potassique et sodique, versés dans la dissolution du nitrate palladique, y font naître des précipités jaune-clair, qui sont des sels doubles peu solubles.

Cyanure palladeux. Le palladium a plus d'affinité pour le cyanogène qu'aucun autre métal, en sorte qu'il est précipité par le cyanure mercurique de ses dissolu-

tions neutres, ce qui fournit un moyen bien simple pour le séparer des autres corps. On obtient même du cyanure palladeux en faisant bouillir l'oxide palladeux avec le cyanure mercurique. Si l'on verse ce dernier sel dans une dissolution de palladium, qui ne contient pas beaucoup de ce métal, le précipité ne paraît pas de suite, et la liqueur qui ne se trouble qu'au bout d'un certain temps, donne un précipité de couleur claire, grisâtre après la dessiccation. Chauffé jusqu'au rouge, le cyanure palladeux est décomposé et donne un résidu de palladium. Quand la dissolution d'un sel de palladium est acide, on n'obtient aucun précipité; quand elle contient du cuivre, le précipité desséché est verdâtre, et il n'est pas possible de débarrasser le palladium du cuivre en le précipitant par un cyanure. Quand on ajoute une dissolution de cyanure mercurique à une dissolution incolore de cyanure palladeux dans l'ammoniaque, dont l'ammoniaque excédante s'est volatilisée jusqu'au point où la liqueur ne répand plus d'odeur ammoniacale, il ne se forme point de précipité dans les premiers momens; mais après quelque temps on obtient des paillettes cristallines, incolores, brillantes, qui paraissent être du *cyanure palladeux ammoniacal.*

Cyanure palladoso-potassique. On l'obtient en dissolvant le cyanure palladeux dans le cyanure potassique ; il cristallise en prismes obliques, fins, incolores et transparens, qui décrépitent quand on les chauffe, et se fondent ensuite avec effervescence.

Le *cyanure palladeux* forme, avec le *nitrate palladeux*, un sel double, qui se précipite quand on mêle le nitrate palladeux avec le sel double précédent. Quand on le chauffe, après l'avoir séché, il brûle comme de la poudre.

Cyanure palladique. On l'obtient en versant une dissolution de cyanure mercurique sur du chlorure palladico-potassique, en poudre très-fine, et remuant le mélange. Il y a double décomposition, et il se forme

un cyanure rouge-pâle, qui se décompose bientôt, et devient d'un blanc pur, tandis que la liqueur prend une odeur d'acide hydrocyanique, ou plutôt de cyanure ammonique.

Sulfocyanure palladeux. Il se dissout aisément dans l'eau.

B. *Oxisels de palladium.*

Sulfate palladeux. On l'obtient en décomposant le nitrate par l'acide sulfurique ; il est rouge et se dissout facilement dans l'eau. Du sulfure de palladium, doucement calciné à l'air, se couvre d'une croûte de soussulfate rouge-foncé, qui est décomposé par une plus forte chaleur. Le palladium se dissout, comme le rhodium, dans le bisulfate potassique, avec lequel on le calcine.

Nitrate palladeux. On le prépare en dissolvant le métal dans l'acide nitrique; dans ce cas, il ne se dégage du gaz oxide nitrique que quand on vient à chauffer la liqueur. La dissolution se dessèche en une masse saline, rouge-foncé, qui laisse de l'oxide palladeux, quand on la calcine doucement.

Si l'on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution de nitrate palladeux, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue incolore, et que le précipité, qui se forme d'abord, se soit redissous, et qu'on évapore ensuite cette dissolution à l'aide d'une douce chaleur, il se dépose des cristaux incolores, qui affectent la forme de tables rectangulaires, et qui consistent en *nitrate palladeux ammoniacal.* La liqueur, soumise à l'ébullition, donne un soussel double, pulvérulent, jaune.

Le nitrate palladeux neutre est précipité en jaune clair, par les phosphates, les arséniates, les oxalates, les tartrates et les citrates neutres.

XXX. *Sels de platine.*

Les sels de platine sont moins connus qu'on ne de-

vrait s'y attendre, quand on considère que le platine est si fréquemment traité par les chimistes. On connaît au platine deux séries de sels. Les *sels platineux* sont les moins connus ; ils ont une couleur jaune verdâtre, ou quelquefois rouge, et se distinguent des sels platiniques, en ce qu'ils ne sont point précipités par le sel ammoniac. La potasse caustique les précipite en noir, et le précipité est soluble en vert noirâtre dans un excès d'alcali. Les *sels platiniques* sont jaunes ou oranges ; les chlorures potassique et ammonique les précipitent en jaune. Ils forment, avec la plupart des alcalis et des terres, des sels doubles, qui ne sont pas décomposés par une plus grande quantité d'alcali ou de terre. Ils ne sont pas précipités par les sels ferreux, à moins qu'on n'y ajoute en même temps une dissolution de mercure, et alors le précipité est une combinaison de platine et de mercure. Le chlorure stanneux les précipite en rouge brun, et les sulfhydrates en noir ou en brun. Ils ne sont précipités ni par le cyanure mercurique ni par le cyanure ferroso-potassique. Le phosphore et la plupart des métaux en précipitent le platine à l'état métallique.

A. *Sels haloïdes de platine.*

Chlorure platineux. On l'obtient en évaporant jusqu'à siccité la dissolution de chlorure platinique, triturant la masse saline, l'introduisant dans une capsule de porcelaine, et la chauffant au bain de sable jusqu'à la température de l'étain fondant, avec la précaution de la remuer de temps à autre. Il se dégage du chlore, et il reste à la fin une poudre gris-verdâtre, qui n'est plus altérée par la chaleur, et qui consiste en chlorure platineux. Ce sel est insoluble dans l'eau, et repousse même ce liquide au point qu'on ne peut pas l'humecter ; il n'est décomposé, ni par l'acide sulfurique ni par l'acide nitrique, mais il se dissout en partie dans l'acide hydrochlorique concentré, bouillant ; la dissolution a une couleur rouge particulière, qui ne ressemble

pas à celle du chlorure platinique; cependant elle ne renferme que du chlorure platineux. Les alcalis caustiques y forment un précipité noir. Ce sel est décomposé par la chaleur rouge; il dégage 0,2641 partie de chlore, sans aucune trace d'eau, et laisse 0,7359 partie de métal.

Si, au lieu de chauffer le chlorure platinique jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de chlore, comme on fait pour obtenir le chlorure platineux, on ne le chauffe que jusqu'à 220° à 250°, et qu'on suspende la calcination à temps, l'eau bouillante, par laquelle on traite le résidu, dissout une combinaison qui est d'un brun tellement foncé, que la liqueur est tout-à-fait opaque. Magnus, qui le premier a fait cette observation, regarde cette dissolution brune comme une combinaison de chlorure platineux et de chlorure platinique. Elle ressemble beaucoup aux chlorures d'iridium et d'osmium, que nous appelons susirideux et susosmieux, et il est très-possible qu'elle consiste en une combinaison analogue. Magnus appuie son opinion sur les raisons suivantes. Quand on évapore la dissolution, il se précipite une poudre brune, qui, bien qu'elle ne ressemble pas au chlorure platineux préparé comme nous venons de le dire, renferme cependant les mêmes élémens combinés dans les mêmes proportions. Cette poudre est insoluble dans l'eau; mais quand on mêle celle-ci avec la liqueur décantée, et qu'on chauffe le tout avec la poudre, cette dernière se dissout. En évaporant la dissolution presque à siccité, et traitant le résidu par l'eau froide, il reste du chlorure platineux en non-solution, et l'eau dissout du chlorure platinique, contenant moins de chlorure platineux. En répétant ce traitement plusieurs fois, on parvient à séparer tout le chlorure platineux. Obtenu par ce moyen, le chlorure platineux se dissout très-facilement dans l'acide hydrochlorique, et donne une dissolution rouge-foncé, dont la couleur ne ressemble nullement à celle du chlorure platinique. Magnus regarde cette dissolution comme une combinaison

de chlorure platineux et de chlorure hydrique, analogue à celle que forme le chlorure mercurique avec l'acide hydrochlorique.

Chlorure platinoso-potassique. Ce sel a été découvert par Magnus. On l'obtient en ajoutant du chlorure potassique à la dissolution du chlorure platineux dans l'acide hydrochlorique et évaporant la liqueur. On obtient ce sel également en ajoutant du chlorure potassique à la dissolution brune des deux chlorures. Il se précipite du chlorure platinico-potassique, et le sel platineux qui reste dans la dissolution, cristallise quand on évapore celle-ci. Ce sel cristallise, par l'évaporation spontanée, en prismes quadrilatères rouges, dont la forme est la même que celle du sel palladeux correspondant. Par le refroidissement d'une dissolution chaude on obtient des cristaux grenus. Il se dissout assez facilement dans l'eau ; la couleur de la dissolution tire plus sur le jaune que sur le rouge. Il est insoluble dans l'alcool, et ce liquide le précipite de sa dissolution dans l'eau, sous forme de filamens cristallins, roses et ténus. Il ne contient point d'eau et est composé de 64,25 parties de chlorure platineux, et de 35,75 de chlorure potassique; les deux chlorures contiennent la même quantité de chlore.

Chlorure platinoso-sodique. On l'obtient comme le précédent. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et difficile à obtenir sous forme cristalline.

Chlorure platinoso-ammonique. On le prépare comme le sel potassique; il a la même forme cristalline, la même solubilité dans l'eau, et les deux chlorures renferment dans le sel double la même quantité de chlore. C'est Vauquelin qui, le premier, a décrit ce sel.

Chlorure platineux ammoniacal. On l'obtient, d'après Magnus, en ajoutant un excès d'ammoniaque caustique à la dissolution du sel précédent. Il se précipite, au bout de quelque temps, un sel vert, tout-à-fait cris-

tallin, qui est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide hydrochlorique et l'ammoniaque. Il est composé de 88,66 parties de chlorure platineux et 11,34 d'ammoniaque, et ne renferme point d'eau. L'ammoniaque et le chlore s'y trouvent dans la proportion convenable, pour former du chlorure ammonique avec l'hydrogène nécessaire pour convertir le chlore en acide hydrochlorique.

Chlorure platinoso-mercureux. Il se précipite sous forme d'un sel basique, brun et pulvérulent, quand on mêle du nitrate mercureux avec une dissolution de chlorure platinique. Soumis à la sublimation, il se décompose et donne, à une douce chaleur, du chlorure mercureux qui se sublime, et de l'oxide platineux qui reste. A une température plus élevée on obtient du platine métallique et du gaz oxigène.

Chlorure platinique. On l'obtient en évaporant la dissolution du platine dans l'eau régale. Il forme une masse saline rouge, qui est d'un brun-noirâtre après avoir été privée, par la chaleur, de son eau de cristallisation. Sa dissolution aqueuse, exempte d'iridium et de chlorure platinoso-platinique, est d'un jaune pur et intense. Il se dissout aisément dans l'alcool, et on emploie cette dissolution dans les analyses pour découvrir la présence de la potasse. A cet effet on dissout le sel dont on veut reconnaître la base, dans une très-petite quantité d'eau, et on le mêle avec la dissolution du chlorure platinique; quand le sel renferme de la potasse, celle-ci se précipite sous forme d'un sel double insoluble dans l'alcool; dans le cas contraire, la liqueur ne se trouble pas. Cependant il faut se souvenir que les sels ammoniques produisent la même réaction; il faut donc commencer par calciner la combinaison qu'on veut essayer, pour être sûr qu'elle ne renferme point de sel ammonique.

Chlorure platinico-potassique. Ce sel se précipite quand on mêle du chlorure potassique avec une dissolution de chlorure platinique. Il est d'un jaune citron, et tantôt pulvérulent, tantôt cristallisé en petits octaèdres brillans. Il est insoluble dans les acides; mais il se

dissout en jaune dans la potasse caustique. Fondu avec de la potasse caustique et une très-petite quantité d'eau, il se résout en un liquide transparent, qui ne se décompose qu'au rouge naissant et dépose alors de l'oxide platinique. Le chlorure platinico-potassique se dissout en petite quantité dans l'eau froide, et l'eau bouillante en dissout davantage; mais il est insoluble dans l'alcool, circonstance dont il faut tenir compte quand on l'emploie dans les recherches analytiques. Ce sel ne contient point d'eau combinée. Il correspond par sa composition à 19 parties $\frac{1}{3}$ de potasse et 40,392 de platine sur 100 de sel. Le platine y est combiné avec deux fois autant de chlore que le potassium.

Chlorure platinico-sodique. Il forme un sel soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui n'est pas précipité par une plus grande quantité de soude. Il cristallise en beaux prismes transparens, d'un jaune intense, s'effleurit quand on le chauffe, et se réduit en une poussière jaune-pâle, mais reprend à l'air l'eau avec laquelle il peut se combiner et devient en même temps plus léger. Il contient 19 $\frac{3}{4}$ pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est sextuple de celui qui est nécessaire pour convertir le sodium en soude. De même que dans le sel précédent, le platine y est combiné avec deux fois autant de chlore que le sodium. Il correspond par sa composition à 11,72 pour cent de soude et 36,4 de platine. Si l'on expose ce sel ou le sel précédent à une très-haute température, il se dégage du chlore; et quand on verse de l'eau sur la masse, il se dissout du chlorure sodique ou potassique, et le platine reste. Mais il faut une chaleur rouge-blanc très-intense pour que la décomposition soit complète. Lorsqu'on distille une dissolution de ce sel dans l'alcool, jusqu'à ce qu'il ne reste qu'un quart du liquide, on trouve dans la dissolution un sel de platine particulier. Il renferme, outre le chlorure double, une substance composée des élémens de l'alcool, et peut être évaporé jusqu'à consistance sirupeuse, sans cristalliser. Si l'on mêle une dissolution concentrée de

ce sel avec du chlorure potassique, il se précipite peu à peu un sel potassique, cristallin et jaune, contenant la même combinaison combustible. En dissolvant le sel potassique dans l'eau, et soumettant la dissolution à une douce évaporation, il se dépose sous forme de cristaux jaunes, qui noircissent facilement, surtout à la lumière. Exposé à l'action de la chaleur, il brûle avec flamme et laisse du platine mêlé avec le chlorure alcalin.

Chlorure platinico-ammonique. Ce sel double est très-peu soluble dans l'eau. Il a une couleur jaune-citron pure et se précipite sous forme d'une poudre pesante, quand on mêle une dissolution de platine avec une dissolution de sel ammoniac. En le dissolvant dans l'eau bouillante, et faisant lentement refroidir la liqueur, le sel se dépose en cristaux octaëdriques, réguliers, qui sont isomorphes avec le sel potassique. Il ne renferme point d'eau combinée. Le chlorure platinique y contient deux fois autant de chlore que le chlorure ammonique. Décomposé par la chaleur, il laisse 0,4432 partie de platine métallique. Dans le traitement des minerais de platine on obtient souvent du chlorure platinico-ammonique impur et contenant du sel d'iridium, qui lui donne une couleur rouge brique. On avait prétendu que le sel d'iridium pouvait être enlevé par l'acide nitrique bouillant et étendu; à la vérité l'acide dissout plus de sel d'iridium que de sel de platine; mais ce dernier ne saurait être débarrassé, par ce moyen, de tout l'iridium qu'il renferme.

Chlorure platinique ammoniacal. On l'obtient en faisant digérer le sel neutre solide avec de l'ammoniaque caustique, qui le convertit en une poudre jaune-clair, légèrement verdâtre. Pendant la réaction il se dégage un peu de gaz nitrogène, et il paraît que le sel ainsi obtenu contient en mélange une petite quantité du sel platineux correspondant.

Bonsdorff a décrit quelques autres sels doubles du chlorure platinique, dans lesquels le sel platinique renferme constamment deux fois autant de chlore que le

chlorure auquel il est uni. Le sel double *barytique* cristallise en prismes d'un jaune orangé, qui ressemblent au chromate plombique. Il contient 11,96 pour cent d'eau, quantité quadruple de celle qui serait nécessaire pour transformer le barium en baryte. Le sel *strontique* ressemble au sel barytique; il renferme 23 pour cent d'eau, c'est-à-dire huit fois la proportion énoncée. Le sel *calcique* est composé comme le sel strontique et cristallise difficilement. Posé sur du papier gris, le chlorure calcique se résout en liqueur qui est absorbée par le papier, tandis que le chlorure platinique reste. Les sels de magnésium, de fer, de manganèse, de zinc, de cadmium, de cobalt, de nickel et de cuivre sont tous isomorphes et contiennent une proportion sextuple d'eau de cristallisation. Les cristaux sont inaltérables à l'air et affectent la forme de prismes hexagones, de couleur orange. Le sel niccolique et le sel cuivrique sont jaunes. Ils perdent tous leur eau de cristallisation par l'action de la chaleur, et se réduisent en une poudre de couleur foncée, qui absorbe à l'air l'eau avec laquelle elle peut se combiner, se gonfle, et prend une teinte plus claire. Quand on précipite le sulfate platinique par le chlorure aluminique, on obtient, d'après E. Davy, une combinaison jaune et insoluble, qui, chauffée jusqu'au rouge, n'abandonne que de l'eau, en quantité égale à 0,27 de son poids. Lorsqu'on mêle les dissolutions des sels doubles susmentionnés avec une petite quantité de potasse, elles donnent un précipité jaune, pulvérulent, qui consiste en un sel double basique; tous ces sels montrent beaucoup de tendance à produire de semblables combinaisons basiques.

Chlorure platinico-argentique. Ce sel se précipite sous forme d'un sel basique jaune, quand on mêle la dissolution du chlorure platinique avec du nitrate argentique, expérience pendant laquelle la liqueur se décolore. L'acide hydrochlorique concentré et bouillant, enlève à ce sel le chlorure platinique, et laisse du chlorure argentique légèrement coloré.

Bromure platinique. On l'obtient en dissolvant du platine en poudre, dans un mélange d'acide hydrobromique et d'acide nitrique. La dissolution est d'un brun-rougeâtre, et donne, après l'évaporation, une masse saline, cristalline, brune. D'après les expériences de Bonsdorff, ce sel se combine avec d'autres bromures, et donne ainsi naissance à des sels doubles qui ressemblent parfaitement aux chlorures doubles, et dans lesquels le bromure platinique contient deux fois autant de brome que l'autre bromure. Si l'on verse une dissolution concentrée de bromure potassique dans une dissolution de bromure platinique, on obtient un précipité pulvérulent, d'un rouge cochenille, qui est le sel double potassique. Ce sel se dissout en petite quantité dans l'eau, et cristallise pendant l'évaporation de la liqueur, en grains d'un rouge intense, qui ne contiennent point d'eau combinée, et sont composés de 31,5 parties de bromure potassique et 68,5 de bromure platinique. Les sels doubles formés par les bromures de sodium, de barium, de calcium, de magnésium, de manganèse et de zinc donnent tous des cristaux prismatiques d'un rouge de cinabre, qui se dissolvent aisément dans l'eau et ne s'altèrent pas à l'air.

Iodure platinique. D'après Lassaigne, ce sel est d'une couleur foncée et peu soluble dans l'eau. Il est difficile de l'obtenir directement. Lassaigne mêla une dissolution étendue de chlorure platinique avec une dissolution d'iodure potassique; la liqueur devint brun-foncé, et déposa, par l'action de la chaleur, une poudre noire, insoluble, qui était l'iodure platinique. Ce sel abandonne facilement de l'iode; il en perd déjà quand on le fait bouillir avec de l'eau : l'iodure platineux qui se forme dans ce cas, n'a pas encore été examiné. La couleur de l'iodure platinique est si foncée, qu'une dissolution qui ne renferme que $\frac{1}{40000}$ de platine, devient au bout de quinze minutes d'un rouge vineux, quand on y verse de l'iodure potassique. On ne sait pas encore si l'iodure platinique forme des sels doubles.

Le *fluorure platinique* forme avec les fluorures *potassique*, *sodique* et *ammonique*, des sels doubles, solubles, incristallisables et gommeux, qui deviennent acides, et donnent un résidu de sel basique, quand on les redissout dans l'eau.

Fluorure silicico-platinique. Ce sel est incristallisable, brun-jaunâtre, gommeux, et se comporte comme les sels précédens, quand on le traite par l'eau.

Les *cyanures platineux* et *platinique* ne sont pas encore connus à l'état isolé. On a lieu de présumer qu'ils sont solubles dans l'eau. Quand on mêle avec du cyanure mercurique le sel double, combiné avec un corps combustible, dont j'ai parlé à l'article du chlorure platinico-sodique, il se forme un précipité blanc, mucilagineux, volumineux, qui paraît être une combinaison du cyanure platineux avec le corps combustible. Il noircit à la lumière, est difficile à laver, et devient d'un gris foncé par la dessiccation. Soumis à la calcination, il laisse du platine. La formation de ce sel se prolonge souvent pendant plusieurs jours, de sorte qu'il se produit peu à peu un nouveau précipité au milieu du liquide déjà filtré.

Cyanure platinico-potassique. Il forme un sel cristallin, qu'on obtient en mêlant du chlorure platinique avec du cyanure ferroso-potassique, et évaporant le mélange jusqu'au point de cristallisation. D'après L. Gmelin, on obtient le même sel, en mêlant du platine en éponge avec un poids égal au sien de cyanure ferroso-potassique, et chauffant le mélange jusqu'au rouge naissant, mais pas au-delà. Le platine enlève au fer une partie du cyanogène avec lequel il est combiné, et, après avoir traité la masse par l'eau, le sel platinique peut être séparé, par voie de cristallisation, des autres sels dissous. Les cristaux sont jaunes, et d'un bleu-clair dans le sens de l'axe. Ils s'effleurissent à l'air et deviennent d'un rouge pâle, mais retiennent encore 12,4 pour cent d'eau, qu'ils n'abandonnent qu'à une température plus élevée. Ce sel se dissout en abondance dans l'eau bouillante, et cristallise en grande partie pendant le refroidissement

de la liqueur. Sa dissolution forme, avec les sels zinciques, stanneux, stanniques et mercureux, de faibles précipités blancs; avec les sels ferreux, un précipité bleu-clair; avec les sels ferriques, au bout de quelque temps, un précipité brun-rouge; avec les sels cuivriques, un précipité bleu-vert; avec le nitrate mercureux, un précipité bleu de smalt, et avec le nitrate argentique, un précipité blanc, caséeux, qui ne noircit pas à la lumière du soleil. Le nitrate plombique n'en est pas précipité.

Sulfocyanure platinique. Il forme un précipité jaune, floconneux, volumineux, qui se dissout dans les acides et dans les dissolutions aqueuses des chlorures potassique, sodique et ammonique ; l'alcool le précipite de ces dissolutions.

B. *Oxisels de platine.*

a. Sels à base d'oxide platineux.

Sulfate platineux. On l'obtient en saturant par l'acide sulfurique une dissolution d'oxide platineux dans la potasse caustique, décantant la liqueur et dissolvant le précipité d'oxide platineux dans l'acide sulfurique. La dissolution a une couleur brune si foncée, qu'une petite quantité de sel suffit pour la rendre opaque. Étendue d'eau, elle prend une couleur rouge, et paraît se transformer, avec le temps, en sel platinique. Vauquelin obtint le sulfate platineux en faisant digérer du chlorure platineux avec de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que tout le chlorure fût chassé à l'état d'acide hydrochlorique. Ainsi obtenu, le sel formait un sirop noir, qui attirait l'humidité de l'air, et devenait d'un jaune-verdâtre à mesure que la dissolution s'étendait. La potasse caustique le précipite en noir, mais seulement au bout de quelques jours.

Nitrate platineux. On l'obtient en dissolvant l'oxide platineux dans de l'acide nitrique étendu et incolore. La dissolution, dont la couleur ressemble à celle de la

précédente, se dessèche en une masse d'un brun-foncé verdâtre, de consistance sirupeuse; quand cette masse contient un léger excès d'acide, l'oxide platineux se transforme peu à peu, aux dépens de l'acide, en oxide platinique.

Acétate platineux. On le prépare en dissolvant dans l'acide acétique l'oxide platineux humide. La dissolution est verdâtre et se dessèche en une masse d'un brun-verdâtre foncé que l'eau redissout, en laissant néanmoins une petite quantité d'oxide platineux.

b. Sels à base d'oxide platinique.

Sulfate platinique. On l'obtient en dissolvant du sulfure de platine, préparé par la voie humide, dans l'acide nitrique fumant, et évaporant l'excès d'acide à une douce chaleur. On peut aussi le préparer en évaporant jusqu'à siccité une dissolution de platine dans l'eau régale, dissolvant le résidu dans une petite portion d'eau, le mêlant avec une quantité d'acide sulfurique suffisante pour chasser l'acide hydrochlorique, et évaporant de nouveau jusqu'à siccité. Le sel sec est presque noir et la dissolution d'un brun foncé. D'après Edmund Davy, ce sel n'est décomposé, par le sel ammoniac, qu'autant qu'on évapore jusqu'à siccité la dissolution mixte des deux sels.

Sulfate platinico-potassique. Il forme un sel double basique, insoluble dans l'eau, qu'on prépare en mêlant du sulfate platinique avec de la potasse caustique, et chauffant le mélange jusqu'à l'ébullition. On obtient un précipité brun-foncé, qui devient noir en séchant. Les acides sont sans action sur lui, à l'exception de l'acide hydrochlorique bouillant, qui le dissout facilement. Il n'est altéré ni par l'ammoniaque ni par la potasse caustique, à moins que cette dernière ne soit employée dans un état très-concentré. Chauffé jusqu'au rouge, il se décompose. Il contient, d'après E. Davy, 10,84 pour cent de sulfate potassique et 10,84 pour cent d'eau; le surplus consiste en oxide platinique.

Sulfate platinico-sodique. Ce sel ressemble au précédent. Il contient 7,11 parties de sulfate sodique, 8,73 parties d'eau et 84,16 parties d'oxide platinique.

Sulfate platinico-ammonique. Ce sel prend naissance quand on mêle le sulfate platinique avec de l'ammoniaque, et qu'on chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition. Il contient un excès de base, est d'un brun-pâle, insipide, pulvérulent et insoluble dans l'eau. Étant chauffé, il détone légèrement. Quand on le fait bouillir avec de la potasse caustique, il se décompose. Les acides sulfurique et hydrochlorique le dissolvent à l'aide de la chaleur.

Sulfate platinico-barytique. Il forme un sel double, basique, analogue aux précédens. On l'obtient en versant du chlorure barytique dans une dissolution de sulfate platinique; il forme alors un précipité insoluble dans l'eau, qui se dissout dans l'acide hydrochlorique bouillant. La potasse ne le décompose pas, et, d'après E. Davy, il donne de l'eau, mais ne dégage aucun gaz lorsqu'il est chauffé jusqu'au rouge.

Nitrate platinique. Il existe différentes manières de le préparer. On l'obtient 1° en dissolvant l'oxide platinique dans l'acide nitrique, 2° en précipitant le sulfate par le nitrate barytique, 3° en mêlant le chlorure platinique avec du nitrate potassique, jusqu'à ce que celui-ci ne produise plus de précipité de sel double; dans ce dernier cas, un tiers de l'oxide platinique reste dans la liqueur en combinaison avec l'acide nitrique, et la dissolution donne par l'évaporation une masse sirupeuse. En évaporant celle-ci jusqu'à siccité, et reprenant le résidu par l'eau, il reste un sel basique en non-solution. La liqueur est d'un brun foncé.

Nitrate platinico-potassique. On l'obtient en ajoutant de la potasse caustique à la dissolution du sel précédent : d'abord la moitié de la base se précipite à l'état d'hydrate, ensuite l'autre moitie se dépose à l'état de sel double, dont la couleur est beaucoup plus claire que celle de l'hydrate.

Carbonate platinique. Ce sel ne paraît pas exister.

Oxalate platinique. Obtenu, en dissolvant l'hydrate dans l'acide oxalique, il forme des cristaux d'un jaune clair.

Sels platiniques à acides végétaux. Ces sels sont généralement inconnus. Quand on mêle un acide végétal avec une dissolution de chlorure platinique et qu'on fait bouillir la liqueur, le platine se réduit. Ainsi, quand on fait bouillir une dissolution mixte de chlorure platinique et de tartrate sodique, le platine est réduit, et se précipite en partie sous forme d'une poudre noire et pesante, tandis qu'une autre partie couvre la paroi interne du vase sous forme d'une pellicule cohérente, douée de l'éclat métallique.

C. *Sulfosels de platine.*

Le platine a très-probablement deux degrés de sulfuration; mais jusqu'à présent, on n'a cherché à obtenir que les combinaisons dans lesquelles entre le sulfure correspondant à l'oxide platinique, c'est-à-dire le *sulfuré platinique.* Les sulfosels platiniques sont d'une couleur foncée; quelques-uns d'entre eux se dissolvent en brun-foncé dans l'eau.

Sulfocarbonate platinique. Il forme un précipité brun-noirâtre, soluble en orange dans un excès du précipitant. Après la dessiccation il est presque noir. Étant distillé, il donne d'abord du sulfide carbonique, puis du soufre, et laisse un résidu de sulfure platineux.

Sulfarséniate platinique. Il forme, tant à l'état neutre qu'avec excès de base, une dissolution jaune-foncé, qui devient peu à peu d'un brun foncé, mais ne se trouble pas. Le sulfate ferreux en précipite une matière brune-noirâtre, presque noire, et la dissolution devient incolore.

Sulfarsénite platinique. Il forme un précipité qui est jaune-foncé au moment de la précipitation, mais se rembrunit ensuite, et finit par devenir brun-foncé. A l'état sec il est noir, et donne une poudre d'un brun

foncé. Distillé, il abandonne facilement une partie de son sulfide arsénieux et entre en fusion. La masse fondue est noire, offre une cassure vitreuse, et donne une poudre grise, d'un aspect métallique. Chauffé jusqu'au rouge-blanc, dans un appareil distillatoire, il abandonne une nouvelle portion de sulfide arsénieux, et se contracte en une masse poreuse d'une couleur plus claire. Cette masse contient encore de l'arsenic et du soufre, et se fond aisément au chalumeau.

Sulfomolybdate platinique. Il forme un précipité brun-foncé, qui est presque noir à l'état sec.

Hypersulfomolybdate platinique. Il forme un précipité rouge-foncé.

Sulfotungstate platinique. Quand on mêle une dissolution de chlorure platinique avec une dissolution de sulfotungstate potassique, on obtient un liquide rouge-foncé, qui conserve sa limpidité pendant quelque temps, et donne ensuite un précipité noir.

Sulfotellurate triplatinique. Ce sel, obtenu comme le précédent, se maintient en dissolution dans la liqueur, qui est d'un jaune-foncé, et ne donne qu'au bout de quelques jours un précipité floconneux, brun-foncé, qui devient noir par la dessiccation.

XXXI. *Sels d'iridium.*

On ne connaît qu'un petit nombre de sels d'iridium. Cependant ce métal paraît former jusqu'à quatre séries de sels, correspondantes aux quatre degrés d'oxidation. Ces séries sont :

1° *Sels irideux.* Ils sont en partie d'un vert-foncé, en partie d'un brun-verdâtre.

2° *Sels susirideux.* Ils sont d'un brun si foncé, que les dissolutions de quelques-uns d'entre eux ressemblent à un mélange d'eau et de sang veineux; les alcalis les précipitent en brun-foncé.

3° *Sels iridiques.* A l'état solide, ils sont noirs, mais ils donnent une poudre rouge; leurs dissolutions sont d'un rouge foncé et presque opaques, mais pren-

nent une teinte jaune quand on les étend d'eau. Elles ne sont pas précipitées par les alcalis.

4° *Sels susiridiques.* Ils n'ont pas été examinés, et on n'en connaît que le chlorure, qui se distingue par la couleur rose de sa dissolution.

A. *Sels haloïdes d'iridium.*

Chlorure irideux. On l'obtient en chauffant, jusqu'au rouge naissant, de l'iridium en poudre fine, sur lequel on fait passer un courant de chlore. Le chlorure se gonfle et se transforme en une poudre légère, d'un vert olivâtre foncé, qui colore fortement les corps avec lesquels on la met en contact. Au rouge cerise, ce sel est décomposé ; le chlore se dégage à l'état de gaz, et l'iridium reste. Il est insoluble dans l'eau ; l'acide hydrochlorique bouillant en dissout seulement la quantité nécessaire pour prendre une teinte verdâtre. L'eau régale en est également colorée en vert, sans que le chlorure irideux soit porté à un plus haut degré de combinaison. Mais, de même que le chlorure platineux, il est soluble dans l'acide hydrochlorique, quand il a été préparé par la voie humide. Ainsi, quand on traite l'hydrate irideux par l'acide hydrochlorique, une grande partie du chlorure régénéré se dissout dans l'acide et lui donne une couleur mêlée de brun, de jaune et de vert. Cette dissolution, évaporée jusqu'à un certain point, prend une couleur jaune ; complètement desséchée à une douce chaleur, elle laisse sur le verre un vernis jaune et transparent. Ce vernis est soluble en jaune dans une petite quantité d'eau chaude ; mais lorsqu'on étend la dissolution d'une grande quantité d'eau froide, la plus grande partie du chlorure dissous se précipite en brun verdâtre, et la dissolution devient d'un vert jaunâtre. La masse jaune paraît être une combinaison du chlorure irideux avec l'acide hydrochlorique, qui se décompose quand on l'étend d'eau. Le chlorure est composé de 0,7359 partie d'iridium, et 0,2641 de chlore.

Chlorure iridoso-potassique. On le prépare en mê-

lant avec du chlorure potassique, une dissolution de chlorure irideux dans l'acide hydrochlorique, et évaporant la liqueur. On l'obtient aussi en ajoutant du chlorure potassique à une dissolution de chlorure susirideux dans l'alcool, et distillant l'alcool; le sel se précipite en partie pendant la distillation, mais la plus grande partie reste en dissolution dans la liqueur. Dans ce cas, une petite quantité d'iridium est réduite. Ce sel double forme une dissolution d'un brun-verdâtre foncé, et laisse, après l'évaporation, une masse saline confuse, qui est en grande partie cristallisée en dendrites, et conserve une couleur verte foncée, tant qu'elle est mouillée, mais prend, à l'état sec, une teinte grise tirant sur le vert jaunâtre. Par le refroidissement d'une dissolution saturée, il se dépose sous forme d'une masse verte, grenue. Il n'est pas soluble dans l'alcool; cependant ce liquide ne le précipite pas en totalité d'une dissolution aqueuse.

Chlorure iridoso-sodique. On l'obtient, soit en mêlant la dissolution acide du chlorure avec du sel marin, soit en décomposant, par le sel ammoniac, une dissolution chaude et concentrée de chlorure susiridoso-sodique; dans ce dernier cas, il se précipite du sel iridique en combinaison avec le sel ammoniac, et il reste du sel irideux dans la dissolution, qui est verte, et qui donne, par l'évaporation, une masse saline verte, déliquescente, et soluble dans l'alcool.

Chlorure iridoso-ammonique. On l'obtient en ajoutant du sel ammoniac à une dissolution de chlorure susirideux, et exposant la liqueur à une douce chaleur. Il se précipite un sel double iridique, et la dissolution devient verte. Par l'évaporation, on obtient une masse saline, qui ressemble au sel potassique, et se dissout dans l'alcool aqueux.

Tous ces sels doubles sont difficilement transformés en sels iridiques par l'eau régale; leur composition est telle, que les deux chlorures contiennent la même quantité de chlore.

L'ammoniaque forme, dans les dissolutions de la plu-

part des chlorures d'iridium, un précipité pulvérulent de couleur claire, qui est, à l'état sec, d'un gris-clair tirant sur le vert, se dissout en petite quantité dans l'eau, et se dépose sans altération de la dissolution évaporée. Chauffé, il se fond jusqu'à un certain point, se gonfle et se décompose, en donnant, premièrement, de l'ammoniaque, puis de l'acide hydrochlorique et du sel ammoniac, et laissant 56,5 pour 100 d'iridium. Ce corps paraît être du *chlorure irideux ammoniacal.*

Chlorure susirideux. Le meilleur moyen de l'obtenir est de sursaturer par l'acide nitrique l'iridium calciné avec du nitre, de faire digérer le tout, de laver le résidu, et de le dissoudre dans l'acide hydrochlorique. L'acide nitrique s'empare de la potasse et d'une très-petite quantité d'iridium, et l'acide hydrochlorique transforme l'oxide non dissous en chlorure susirideux; pendant l'expérience, il se dégage du chlore, sans qu'on obtienne du chlorure iridique dans la dissolution. Par la voie sèche, on obtient de petites portions du même chlorure, soit en chauffant de l'iridium au milieu du gaz chlore, soit en décomposant le chlorure irideux dans des vases distillatoires, par l'action de la chaleur. Le chlorure susirideux se sublime et se dépose sur les parties moins chaudes de l'appareil, sous forme d'une masse jaune-brunâtre, nullement cristalline et insoluble dans l'eau. La dissolution du chlorure susirideux est d'un brun foncé tirant sur le jaune; sa couleur est si intense, qu'une petite quantité de sel suffit pour rendre la liqueur opaque. Évaporée, elle se transforme en un sirop qui, séché à une douce chaleur, donne une masse noirâtre, et attire l'humidité de l'air. Cette masse n'offre aucune trace de cristallisation. Desséchée à une température plus élevée, elle dégage de l'acide hydrochlorique, et quand on la traite ensuite par l'eau, elle ne se dissout pas totalement, mais laisse un sel basique, brun et floconneux. Le chlorure susirideux est composé de 65,006 parties d'iridium, et 34,994 de chlore, et l'iri-

dium y est combiné avec une fois et demie autant de chlore que dans le chlorure irideux.

Quand on mêle une dissolution de ce sel avec d'autres chlorures, on obtient des sels doubles; mais lorsqu'on y verse un excès de chlorure potassique, ou de chlorure ammonique, le chlorure se partage, surtout quand on chauffe la dissolution, en sel iridique peu soluble, qui se précipite, et en sel irideux plus soluble, ainsi que je l'ai déjà dit plus haut. Les sels doubles, produits par les chlorures potassique et ammonique, peuvent être desséchés à une douce chaleur, et donnent ainsi des masses noires sans traces de cristallisation. L'alcool les précipite de leurs dissolutions concentrées sous forme de poudres brunes, ne tirant nullement sur le rouge; mais il en reste beaucoup en dissolution dans la liqueur alcoolique, quoique l'alcool ne dissolve pas les sels secs. Le sel double, formé par le chlorure sodique, est déliquescent et soluble dans l'alcool. Les chlorures potassique et ammonique le décomposent à l'aide de la chaleur, comme ils décomposent le chlorure susirideux seul.

Les dissolutions de ces sels sont d'une couleur encore plus foncée que celle du chlorure, et qui diffère de la couleur aussi foncée des sels iridiques, en ce qu'elle tire sur le brun jaunâtre, tandis que la couleur de ces derniers sels tire sur le brun rougeâtre; cependant il est quelquefois difficile de distinguer les deux degrés de combinaison, l'un de l'autre, par la couleur seulement. Dans les sels doubles du chlorure susirideux, celui-ci contient une fois et demie autant de chlore que le chlorure avec lequel il est combiné.

Quand on évapore la dissolution du chlorure susiridoso-potassique, après y avoir mis un excès de chlorure potassique, il se dépose du chlorure iridico-potassique, et la dissolution devient bleue, ou quelquefois d'un bleu tirant sur le pourpre. Si elle est verte, c'est un indice qu'elle contient du fer, dont la couleur jaune produit le vert. La couleur bleue paraît provenir d'une

combinaison, en proportion fixe, entre un sel irideux et un sel susirideux. Mais cette combinaison est de peu de durée, car les sels ne tardent pas à se séparer, et il se dépose du chlorure iridoso-potassique, tandis que la liqueur repasse au brun jaunâtre, et contient du chlorure susiridoso-potassique.

Chlorure iridique. On le prépare en mêlant le chlorure susirideux en dissolution concentrée, avec de l'eau régale, et soumettant la liqueur à une douce digestion. D'après Vauquelin, on l'obtient en mêlant avec de l'eau le chlorure iridico-ammonique peu soluble, et faisant passer un courant de gaz chlore à travers le mélange, jusqu'à ce que le sel soit dissous; l'ammoniaque est alors décomposée par le chlore. On peut aussi le préparer en décomposant le sel potassique par l'acide hydrofluosilicique; il se présente alors sous forme d'un liquide brun-rougeâtre foncé, qui est beaucoup plus transparent que le chlorure susirideux, quoiqu'il contienne la même quantité de métal. Par l'évaporation à une forte chaleur, le chlorure iridique dégage du chlore, et il se forme du chlorure susirideux; si on voulait le dessécher à l'aide de la chaleur, il serait entièrement converti en sel susirideux. En desséchant une dissolution de chlorure iridique dans un verre de montre, à une température de tout au plus 40°, on obtient une masse noire, boursouflée et crevée, nullement cristalline, qui, vue par transparence, offre une couleur rouge aux endroits où elle présente peu d'épaisseur. A l'air, elle attire de l'humidité et se résout en liqueur. La dissolution de ce sel peut être mêlée en toutes proportions avec l'alcool; et, livrée à l'évaporation spontanée, elle répand une odeur d'éther, et donne un résidu qui consiste principalement en chlorure susirideux. Le chlorure iridique est composé de 58,215 parties d'iridium, et de 41,785 parties de chlore; par conséquent, le métal y est combiné avec une fois plus de chlore que dans le chlorure irideux.

Chlorure iridico-potassique. On l'obtient, soit en

dissolvant dans l'eau régale le résidu de la calcination d'un mélange d'iridium et de nitre, soit en mêlant intimement de l'iridium en poudre avec un poids égal de chlorure potassique, chauffant le tout jusqu'au rouge naissant, au milieu d'un courant de gaz chlore, et continuant l'expérience jusqu'à ce que ce gaz ne soit plus absorbé. On obtient ainsi une masse brun-noirâtre, qui n'a pas été fondue, et que l'on débarrasse du chlorure potassique non combiné, en la traitant par une petite quantité d'eau, et de l'iridium en poudre, en la dissolvant dans l'eau bouillante, et filtrant la dissolution. On abandonne cette dernière toute chaude à l'évaporation; le sel cristallise en octaëdres brillans et noirs, qui ressemblent, à la couleur près, à ceux du sel platinique correspondant. Le meilleur moyen de faire cristalliser ce sel double, est d'évaporer la dissolution à une douce chaleur. En calcinant le chlorure iridico-potassique avec un peu de chlorure potassique et d'iridium en poudre, il se convertit en chlorure susiridoso-potassique. Exposé seul à une température plus élevée, il se transforme en ce même sel, et par une chaleur rouge-blanc prolongée, l'iridium est totalement réduit. Il est peu soluble dans l'eau froide; et quand celle-ci contient d'autres sels en dissolution, il y est complètement insoluble, en sorte qu'on peut le précipiter en grande partie de sa dissolution aqueuse, en y dissolvant un autre sel, surtout du chlorure potassique. Il se dissout en quantité beaucoup plus grande dans l'eau bouillante; la dissolution, vue en masse, est rouge, en petites quantités, ou à l'état étendu, elle a une teinte jaune. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse sous forme d'une poudre rouge-cerise foncé. L'ammoniaque concentrée le décompose en dégageant lentement du gaz nitrogène, et donnant naissance au chlorure irideux ammoniacal, qui a déjà été décrit. En parlant de l'oxide d'iridium bleu, j'ai dit que le chlorure iridico-potassique devient bleu quand on le traite par l'ammoniaque étendue. Il est composé de 69,437 parties de chlorure iri-

dique, et 30,563 de chlorure potassique; il ne contient point d'eau, et la quantité d'iridium s'élève dans ce sel à 0, 40392. Le chlorure iridique y renferme deux fois autant de chlore que le chlorure potassique.

Chlorure iridico-sodique. On le prépare par le même moyen que le sel potassique. Il est d'un brun noirâtre; mais, sous le rapport de la forme cristalline et de la solubilité, il ressemble parfaitement au sel platinique correspondant. Il est composé dans les mêmes proportions, et, quand on le chauffe, il se réduit en une poudre farineuse d'un gris brunâtre.

Chlorure iridico-ammonique. Il se précipite sous forme d'une poudre farineuse, d'un rouge-cerise foncé, lorsqu'on ajoute du sel ammoniac à la dissolution des chlorures iridique, susirideux et iridico-sodique. Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude, et cristallise, comme le sel potassique, en octaëdres réguliers; il ne contient point d'eau, et laisse 0,4432 d'iridium métallique, quand on le décompose par l'action de la chaleur.

Chlorure susiridique. Il n'est pas connu à l'état isolé, et jusqu'à présent on ne l'a obtenu qu'en combinaison avec le chlorure potassique, à l'état de *chlorure susiridico-potassique.* On l'obtient quelquefois en calcinant l'iridium avec du nitre, dissolvant la masse entière dans l'eau régale, et évaporant la dissolution jusqu'à siccité. D'abord l'eau n'enlève à la masse saline, ainsi obtenue, que du chlorure potassique; une nouvelle quantité d'eau par laquelle on traite ensuite la masse, se colore en rose, et, avec de petites doses d'eau, on parvient à enlever peu à peu tout le sel rose, sans dissoudre une quantité notable de chlorure iridico-potassique. On évapore jusqu'à siccité les dissolutions roses, on réduit le sel en poudre fine, et on le traite par l'alcool pour dissoudre le chlorure potassique qui s'y trouve mêlé. La poudre saline brunâtre, qui reste, est dissoute dans l'eau, et la dissolution abandonnée à l'évaporation spontanée; le sel cristallise alors en prismes rhomboïdaux à

sommets dièdres, et d'une couleur brune, foncée. Ce sel se dissout dans l'eau; la dissolution est d'une belle couleur rose, semblable à celle d'un sel rhodique, mais tirant peut-être un peu plus sur le pourpre. La couleur du sel solide est plus foncée que celle du sel rhodique. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite d'une dissolution aqueuse, sous forme d'une poudre rose-pâle; cependant la dissolution conserve une teinte rose; l'alcool peut être distillé, sans que le sel dissous soit altéré. Quand la dissolution aqueuse de ce sel a été évaporée jusqu'à siccité, et qu'on reprend le résidu par l'eau, celle-ci laisse ordinairement, sans les dissoudre, quelques flocons verdâtres, qui paraissent être du chlorure irideux.

Le chlorure susiridico-potassique contient 52,21 pour cent de chlorure potassique et 47,79 de chlorure susiridique, et celui-ci est composé de 23,01 parties d'iridium et 24,78 de chlore. Dans ce chlorure, le métal est combiné avec trois fois autant de chlore que dans le chlorure irideux.

Les circonstances qui favorisent la formation de ce sel ne sont pas connues. On ne peut l'obtenir à volonté, et il est impossible de le préparer à l'aide du chlorure iridico-potassique, ni en traitant celui-ci par l'eau régale, ni en saturant la dissolution par du chlore gazeux, ni en la traitant par le chlorate potassique et l'acide hydrochlorique. Sa ressemblance avec le chlorure rhodico-potassique est surprenante; mais il en diffère essentiellement par sa composition; d'après mes essais, le métal contenu dans ce sel, réduit par le gaz hydrogène, ne se dissout pas dans le bisulfate potassique, avec lequel on le calcine; et quand on le chauffe dans du gaz chlore avec du chlorure potassique, il ne donne que du chlorure iridico-potassique ordinaire, en sorte qu'il est impossible d'attribuer son existence à la présence d'un métal étranger mêlé à l'iridium. En outre, l'osmium est susceptible de former des sels roses analogues.

B. *Oxisels d'iridium.*

Jusqu'à présent on n'en a examiné qu'un très-petit nombre. On obtient les *sels irideux* en dissolvant l'hydrate irideux dans les acides. — *Sulfate irideux.* En évaporant doucement la dissolution de ce sel, il forme une masse vert-brunâtre, brillante, nullement cristalline, qui se redissout en vert-jaunâtre foncé dans l'eau. Le *nitrate irideux* donne une dissolution de même couleur, qui devient quelquefois pourpre au bout d'un certain temps; mais le sel reprend sa couleur verte quand on évapore la dissolution jusqu'à siccité. L'iridium calciné avec du nitre forme avec l'acide nitrique une dissolution d'une couleur pourpre peu intense; en évaporant cette dissolution jusqu'à siccité, à une douce chaleur, elle devient d'un vert si foncé, qu'elle en paraît presque noire; le résidu se redissout en vert foncé dans l'eau. Le nitrate n'offre aucune trace de cristallisation, ni seul, ni en combinaison avec le nitrate potassique.

Parmi les *sels iridiques*, on ne connaît que le *sulfate*. On l'obtient en dissolvant le sulfure iridique dans l'acide nitrique et chassant l'excès d'acide par l'évaporation. Le sulfate reste alors sous forme d'un sirop épais et jaune, sans aucune trace de cristallisation. Il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool; la dissolution, qui est orange, n'est pas précipitée par les alcalis. Le chlorure barytique y forme un précipité de sulfate barytique coloré en jaune de rouille par de l'oxide iridique. En desséchant le sulfate iridique et le calcinant doucement, il perd de l'acide sulfurique et laisse un sel basique brun. On obtient aussi un semblable soussel en grillant un sulfure d'iridium.

XXXII. *Sels d'osmium.*

L'osmium paraît posséder les mêmes séries de sels que l'iridium, et les sels des deux métaux qui appartiennent à la même série ont en général beaucoup de ressemblance sous le rapport de la couleur, et probablement aussi sous celui

de la forme cristalline. Du reste, ils ne sont pas plus connus que les sels d'iridium. On découvre la présence de l'osmium dans ses sels, en mêlant ceux-ci avec un peu de carbonate sodique et chauffant le mélange intime sur une feuille de platine, cas dans lequel l'osmium s'annonce, tant par l'odeur de l'acide osmique que par la propriété qu'il possède de donner de l'éclat à la flamme de l'esprit de vin.

A. *Sels haloïdes d'osmium.*

Chlorures d'osmium. Quand on chauffe de l'osmium, à la lampe alcoolique, au milieu d'un courant de gaz chlore, ces deux corps se combinent et il se forme un mélange volatil de chlorures osmieux et osmique. Le premier étant moins volatil que le second, se dépose le plus près de l'osmium; tandis que le second suit l'excès de gaz, sous forme d'une fumée, qui se condense plus loin. Il est nécessaire de recevoir ces produits dans un tube un peu large et assez long, pour qu'ils puissent se déposer, avant que le gaz excédant les ait entraînés hors du tube.

Chlorure osmieux. Il est d'un beau vert-foncé et cristallise en aiguilles qui se croisent dans l'intérieur du tube. Il se dissout dans une très-petite quantité d'eau et attire l'humidité de l'air. La dissolution est d'une couleur verte, remarquable par sa beauté; mais elle ne subsiste que dans un état de grande concentration, et lorsqu'on y ajoute une quantité d'eau un peu plus forte que celle nécessaire pour tenir le chlorure en dissolution, la liqueur se trouble et il y a réduction d'osmium; une grande quantité d'eau décolore instantanément la dissolution qui dépose de l'osmium métallique, et ne retient plus que de l'acide hydrochlorique et de l'acide osmique. En y ajoutant assez d'eau pour produire seulement un commencement de décomposition, celle-ci continue ensuite d'elle-même, et l'osmium forme un dépôt gris, lanugineux, qui remplit tout l'espace

occupé par le liquide. Si l'on dissout le chlorure dans une dissolution très-concentrée d'un chlorure alcalin, la portion qui se combine avec le sel alcalin, ne se décompose pas. Le chlorure osmieux est composé de 73,759 parties d'osmium et 26,241 de chlore.

On peut obtenir par d'autres moyens encore des sels doubles du chlorure osmieux, par exemple, en dissolvant dans l'alcool aqueux les sels doubles formés par des chlorures à un degré supérieur de combinaison et distillant ensuite l'alcool; il se forme alors de l'éther, il se dépose un peu d'osmium, et la plus grande partie du sel est réduite à l'état d'un chlorure double osmieux, dont la dissolution est verte. Il est difficile d'obtenir ces sels à l'état cristallisé. Ils forment, pendant l'évaporation spontanée, des excroissances dendritiques qui sont d'un vert foncé et se dissolvent dans l'alcool aqueux, mais beaucoup moins bien que dans l'eau.

Chlorure susosmieux. On ne le connaît pas à l'état isolé. On obtient le sel double ammonique en dissolvant dans l'acide hydrochlorique l'oxide susosmieux qui contient de l'ammoniaque, et évaporant la dissolution jusqu'à siccité. Il forme une masse saline, non cristalline, d'une couleur brune presque noire, et donne avec l'eau et avec l'alcool des dissolutions d'un noir jaune-brunâtre.

Quand on réduit l'acide osmique par l'acide hydrochlorique et le mercure, la dissolution finit par prendre une teinte brunâtre, et dès lors la réduction ne fait plus de progrès. En évaporant la liqueur, on obtient un sel pourpre, translucide, brillant, non cristallin, qui est un chlorure double susosmioso-mercurique, se redissout dans l'eau, et forme une dissolution d'une saveur métallique très-prononcée. Si l'on essaie d'en précipiter l'osmium par le zinc ou par le fer, il se précipite du mercure à la place de l'osmium, et le chlorure de ce dernier métal entre en combinaison avec le chlorure de fer ou de zinc qui s'est formé. On chercherait en vain à précipiter l'osmium par le fer ou le zinc de la dissolution brune du chlo-

rure susiridoso-ammonique ; ces métaux ne le réduisent pas même à l'état de chlorure osmieux.

A cette occasion, je ne passerai pas sous silence le fait suivant. J'avais dissous un mélange de chlorure osmieux et de chlorure osmique solides dans une dissolution de chlorure potassique, et en livrant la dissolution à l'évaporation spontanée, j'obtins des cristaux prismatiques d'un brun clair. Ces cristaux étaient solubles en vert jaunâtre dans l'eau, et l'alcool aqueux les dissolvait et les réduisait au bout de quelque temps, sans le secours de la chaleur. Ils noircissaient la peau, comme le fait l'acide osmique ; cependant ils n'avaient pas l'odeur de cet acide et différaient sous plusieurs rapports des combinaisons précédentes. Je ne connais pas la différence entre ce sel et celui qu'on obtient par la dissolution de l'oxide susosmieux.

Chlorure osmique. Quand on chauffe l'osmium dans du chlore gazeux, ainsi que je l'ai dit plus haut, il se dépose, à quelque distance du chlorure osmieux, une poudre farineuse, non cristalline, d'un rouge-foncé, et dans l'espace qui sépare ces deux composés on voit se former quelques cristaux jaunes, dont l'état cristallin provient évidemment de l'eau hygrométrique du gaz chlore. Ces cristaux sont si fusibles, que la chaleur de la main suffit pour les faire entrer en fusion. En exposant la poudre rouge à l'air, elle en attire l'humidité et cristallise en dendrites ; ces cristaux conservent la couleur rouge de la poudre, et ne se fondent pas à la chaleur de la main. On n'a pas encore examiné quelle est la différence entre les propriétés chimiques de ces deux corps : si, par exemple, le sel jaune est du chlorure susosmieux, le sel rouge du chlorure osmique, ou si le premier consiste en chlorure osmique et le second en chlorure susosmique ; ou s'ils sont tous deux du chlorure osmique, mais combinés avec différentes proportions d'eau. Je ne saurais décider laquelle de ces hypothèses est la plus voisine de la vérité. Ces deux corps sont solubles en jaune dans peu d'eau ; de même que le

chlorure osmieux, ils sont décomposés par une quantité d'eau un peu plus grande; la dissolution devient d'abord verte et donne du chlorure osmieux, puis se décolore complètement. Il se dépose alors de l'osmium métallique sous forme d'un précipité gris, et la liqueur contient de l'acide hydrochlorique et de l'acide osmique. Le chlorure osmique contient sur la même quantité de métal une fois plus de chlore que le chlorure osmieux; il est composé de 58,428 parties d'osmium et 41,572 de chlore.

Chlorure osmico-potassique. On l'obtient en mêlant de l'osmium avec un poids égal au sien de chlorure potassique, et chauffant le mélange, à la lampe alcoolique, au milieu d'un courant de gaz chlore. La masse n'entre pas en fusion, et il se forme un sel double, qui est noir tant qu'il est chaud, et qui, après le refroidissement, est d'un rouge semblable à celui du minium. Il se dissout dans l'eau; la dissolution est d'un jaune citron pur. Une dissolution bouillante et saturée est d'un jaune foncé et tire sur le vert, mais nullement sur le rouge. Évaporée à une douce chaleur, elle donne des cristaux octaëdriques d'un brun foncé, qui ressemblent parfaitement aux sels correspondans de platine et d'iridium, tant sous le rapport de la forme cristalline que sous celui de la composition. De même que ces sels, le chlorure osmico-potassique ne se dissout, ni dans l'eau contenant en dissolution un autre sel, ni dans l'alcool, et ce dernier le précipite d'une dissolution aqueuse, saturée, sous forme d'une poudre cristalline, rouge-cinabre foncé; néanmoins une partie du sel reste en dissolution, en sorte que la liqueur est jaune. Si l'on imbibe du papier d'une dissolution aqueuse de ce sel, et qu'on l'expose ensuite au soleil, il devient peu à peu bleu, par suite de la réduction que subit le sel osmique, et cette couleur bleue résiste au lavage. Ce sel supporte une légère chaleur rouge sans être décomposé, et quand on élève la chaleur jusqu'au point où la décomposition s'effectue, il se dégage du gaz chlore, et on obtient de l'osmium

métallique; mais il ne se forme point de chlorures intermédiaires. Il ne s'en forme pas même, quand on mêle le sel avec de l'osmium en poudre, avant de le calciner. L'acide sulfureux est sans action sur la dissolution du chlorure osmico-potassique, même à la température de l'ébullition. Mais quand on verse de l'acide nitrique sur ce sel et qu'on le chauffe, l'osmium se convertit en acide osmique et passe dans le récipient avec les vapeurs d'acide nitrique. Ce sel est formé de 69,545 parties de chlorure osmique et 30,553 de chlorure potassique; il contient 0,40633 d'osmium, et le chlorure osmique y est combiné avec deux fois autant de chlore que le chlorure potassique.

Chlorure susosmique. Il n'est pas connu à l'état isolé. On obtient le sel double qu'il forme avec le chlorure ammonique, en saturant l'acide osmique par l'ammoniaque, le traitant au bout d'un certain temps, pendant lequel on ne doit ni le chauffer ni l'exposer au soleil, par un excès d'acide hydrochlorique, et y ajoutant du mercure. Après quelques jours la liqueur perd l'odeur d'acide osmique; on la décante et on l'évapore jusqu'à siccité. Elle laisse un sel dendritique, brun, soluble dans l'eau et dans l'alcool. La dissolution aqueuse est rose quand elle est très-étendue; mais une petite quantité de sel suffit pour lui donner une couleur d'un brun-pourpre si intense, qu'elle en paraît opaque. La dissolution alcoolique ne le cède en rien, pour la beauté de la couleur, à une dissolution de manganate potassique dans l'eau, et l'alcool peut être distillé sans que le sel soit décomposé. Ordinairement une partie du sel obtenu est insoluble dans l'alcool; mais tout s'y dissout quand on traite le sel une seconde fois par l'eau, et qu'on évapore la dissolution jusqu'à siccité. Soumis à la distillation, le chlorure susosmico-ammonique laisse de l'osmium métallique. Sa composition n'a pas été déterminée par des essais; on l'a inférée par analogie de celle du chlorure iridique correspondant.

B. *Oxisels d'osmium.*

On prépare les sels *osmieux* en dissolvant l'hydrate osmieux dans les acides. Les sels ainsi obtenus ne sont pas parfaitement purs; car l'oxide osmieux contient toujours une petite quantité d'alcali, qui s'y trouve à l'état de combinaison chimique. Le *sulfate osmieux* laisse, après l'évaporation, une masse saline, brun-verdâtre, presque noire, qui forme des excroissances dendritiques. Le *nitrate osmieux* parfaitement saturé se dessèche en un vernis vert, translucide. Le *phosphate osmieux* est une combinaison pulvérulente, peu soluble, d'un vert foncé.

On obtient les *sels susosmieux* en dissolvant l'oxide susosmieux dans les acides. Ce sont des sels doubles; car l'oxide contient toujours la quantité d'ammoniaque nécessaire à la formation d'un sel double. Le *sulfate susosmieux* se dessèche en un vernis brun et brillant. L'excès d'acide sulfurique peut être chassé sans que le sel subisse de décomposition; en redissolvant celui-ci dans l'eau, il reste un sous-sel insoluble, qui forme des flocons bruns. Le *nitrate susosmieux* est peu soluble dans l'eau, mais beaucoup plus à chaud qu'à froid. Après l'évaporation de la liqueur, le sel ressemble à un extrait, et après avoir été parfaitement desséché, il est pulvérulent ou terreux. Chauffé sur un point, il prend feu et brûle comme de la poudre à tirer qui a été mouillée, en lançant de tous côtés une poudre noire qui paraît consister en osmium oxidé.

Parmi les *sels osmiques*, on ne connaît que le *sulfate*. On l'obtient en dissolvant le sulfide osmique dans l'acide nitrique froid. En distillant l'excès d'acide nitrique, il passe en même temps un peu d'acide osmique dans le récipient, et le sulfate reste sous forme d'une masse sirupeuse, d'un brun jaunâtre foncé. Il ne montre aucune tendance à cristalliser. L'eau le dissout; la dissolution, qui est d'un jaune pur, a une saveur astringente, mais nullement métallique ni acide, et rougit fortement le papier de tournesol. Les alcalis ne la précipitent pas;

l'acide sulfureux la rend plus pâle, mais ne la bleuit pas, et le chlorure barytique la précipite en jaune, absolument comme les sels correspondans de platine et d'iridium.

XXXIII. *Sels d'or.*

L'or paraît posséder deux séries de sels, mais les sels qu'il forme sont très-peu connus. Jusqu'à présent on ignore s'il existe des oxisels d'or. Pelletier a fait voir que l'oxide aurique ne se dissout pas dans les acides, et que si l'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés en dissolvent une petite quantité, la portion dissoute est précipitée par l'eau. D'un autre côté, Mitscherlich a annoncé que l'acide sélénique dissolvait l'or, qui s'oxidait aux dépens d'une partie de l'acide, et ce fait semble indiquer la formation d'un oxisel. Jusqu'à présent nous ne connaissons que des sels haloïdes et des sulfosels d'or. Les sels haloïdes sont presque tous d'une belle couleur jaune ou orange. Ils se distinguent des autres sels par la belle couleur pourpre (pourpre de Cassius) qu'ils donnent, quand on verse du chlorure stanneux dans leurs dissolutions très-étendues. Les sels ferreux en précipitent de l'or métallique, sous forme d'une poudre sombre, qui prend l'éclat métallique par la pression.

A. *Sels haloïdes d'or.*

Chlorure aureux. On obtient ce sel en évaporant le chlorure aurique jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine, chauffant la poudre ainsi obtenue au bain de sable, et la maintenant à la température de l'étain fondant, en la remuant souvent, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. Il se présente sous forme d'une masse saline, blanche, légèrement jaunâtre, qui est insoluble dans l'eau et ne communique à celle-ci une couleur jaune que quand elle contient du chlorure aurique non décomposé. Dans ce cas, la masse se réduit en petits cristaux brillans, d'un jaune de paille. A l'état sec, ce sel

se conserve sans altération ; mais quand on verse dessus de l'eau, il se décompose peu à peu en or et en chlorure aurique. Cette décomposition s'opère presque instantanément quand on se sert d'eau bouillante ou qu'on fait digérer le sel avec de l'eau. On obtient alors deux parties d'or métallique sur une qui se dissout à l'état de sel aurique. Le chlorure aureux est composé de 78,92 parties d'or et 21,08 de chlore.

Quand on arrête l'évaporation du chlorure aurique avant que le sel soit complètement solidifié, et qu'on y ajoute de l'eau, la masse liquide dépose du chlorure aureux; d'où l'on pourrait conclure qu'il existe un chlorure susaureux, mais qu'il est décomposé par l'eau.

Chlorure aurique. On l'obtient en dissolvant l'or dans l'eau régale et évaporant l'excès d'acide. Il se dissout dans l'eau. La dissolution, qui est jaune, devient plus pâle par un excès d'acide; elle est au contraire d'un rouge foncé quand elle est parfaitement neutre. Elle possède la propriété remarquable de déposer de l'or métallique à sa surface et sur la paroi du vase qui est tournée vers le jour. L'or en est précipité à l'état métallique par le phosphore, par la plupart des métaux et par les sels ferreux. Les sels stanneux y forment un précipité plus ou moins foncé de pourpre de Cassius. A la chaleur rouge le chlorure aurique est décomposé et donne de l'or métallique. Ce sel peut être obtenu à deux degrés de saturation. Le *chlorure aurique acide* cristallise facilement d'une dissolution acide, sous forme d'aiguilles longues, d'un jaune clair, qui se conservent sans altération à l'air sec, mais se résolvent à l'air humide en un liquide jaune. On obtient le *chlorure aurique neutre* en évaporant la dissolution du sel précédent, jusqu'à ce que la masse prenne une couleur rouge-rubis foncé, et qu'elle commence à dégager du chlore. Le sel se prend, pendant le refroidissement, en une masse cristalline d'un rouge foncé; à l'air il se résout promptement en un liquide rouge-brun. Mais pour obtenir ce sel à l'état de neutralité parfaite, et pur de tout mélange de sel acide,

il n'existe qu'un seul moyen, c'est de décomposer par l'eau le chlorure aureux; car le sel neutre se décompose aussi facilement qu'il abandonne l'excès d'acide. Lorsqu'on mêle une dissolution de ce sel avec du nitrate ou du sulfate argentique, il se précipite du chlorure argentique, et l'oxide aurique qui n'entre pas en combinaison avec l'acide auparavant uni à l'oxide argentique, se précipite en même temps; on peut le séparer du précipité en le traitant par l'acide hydrochlorique, qui le dissout. Si l'on précipite une dissolution de chlorure aurique neutre par la potasse caustique, avec la précaution de ne pas rendre la liqueur alcaline, on obtient un précipité jaune-clair, qu'on a pris tantôt pour de l'oxide aurique, tantôt pour du chlorure aurique basique. Pelletier a essayé de prouver que ce précipité consiste en hydrate aurique, ainsi que je l'ai dit en parlant de l'oxide aurique. Il retient néanmoins l'acide hydrochlorique avec beaucoup d'opiniâtreté, et ne saurait en être complètement débarrassé par le lavage. L'eau en dissout une petite portion; la dissolution est jaunâtre, et les sels ferreux y décèlent la présence d'une petite quantité d'or. Si l'on fait digérer l'hydrate aurique avec une dissolution de potasse caustique dans l'alcool, le précipité se réduit au bout de quelque temps à l'état d'or métallique, qui nage dans la liqueur sous forme de paillettes très-minces et douées de l'éclat métallique. Dans ces paillettes l'or se trouve à l'état de la plus grande division, et peut être employé pour peindre en miniature, lorsqu'on a besoin d'un enduit d'or. Le chlorure aurique se dissout en jaune dans l'éther, et ce dernier, versé dans une dissolution aqueuse de ce sel, enlève à l'eau une partie du chlorure. Il se dissout aussi dans quelques huiles volatiles. La dissolution du sel neutre dans l'éther sert à dorer les objets en acier poli; on trempe ces objets dans la dissolution, ou on étend celle-ci à leur surface, puis on les plonge dans l'eau, on les polit et on les frotte avec un morceau de linge fin; cette dorure a peu de durée. On dore le fer d'une manière plus solide en pré-

cipitant sur ce métal une pellicule de cuivre ou d'argent, et se servant à cet effet d'une dissolution neutre d'un de ces métaux dans l'acide sulfurique; on lave cette pellicule à l'eau, puis on la dore avec de l'amalgame d'or.

Pelletier a fait voir que lorsqu'on mêle une dissolution neutre de chlorure aurique avec un acide végétal, l'or se réduit en peu de temps et se précipite à l'état métallique. Ce changement s'opère encore plus promptement quand l'acide qu'on emploie est saturé par un alcali. L'oxalate potassique décompose la dissolution avec effervescence et dégagement de gaz acide carbonique; mais les sels que forment les autres acides végétaux ne produisent pas cet effet. On n'a pas cherché à connaître le changement que ces acides éprouvent. Les phénomènes sont les mêmes quand on fait digérer les acides avec de l'oxide aurique. Il faut cependant excepter l'acide acétique, qui dissout une petite quantité d'or, laquelle ne tarde pas à se précipiter à l'état métallique. L'acide acétique étendu et l'acétate potassique se décomposent plus lentement que les acides oxalique, tartrique et citrique. L'infusion de noix de galle précipite l'or à l'état métallique.

Sels doubles du chlorure aurique. Le chlorure aurique forme des sels doubles avec la plupart des chlorures, et dans toutes ces combinaisons, le chlorure aurique contient trois fois autant de chlore que l'autre chlorure. A l'état cristallisé, ces sels sont presque tous oranges; en s'effleurissant ils deviennent d'un jaune citron, mais à l'état anhydre, ils sont d'un rouge intense. Le meilleur moyen de les obtenir est d'évaporer les dissolutions mixtes des deux sels.

Chlorure aurico-potassique. Il forme, ou des prismes fortement striés, à sommets droits, ou des tables hexagones minces. A l'air, ces cristaux s'effleurissent promptement, et se réduisent ensuite en une poudre jaune de soufre, pour peu qu'on y touche. Dans ce cas, les petits cristaux perdent moins de leur éclat que les grands. A

la température de 100°, ce sel perd toute son eau de cristallisation, sans abandonner la plus petite portion de son chlore. Le sel anhydre entre facilement en fusion; mais il perd en même temps du chlore, ce qui ne l'empêche pas de conserver sa liquidité, même à la chaleur rouge. Dans cette circonstance, il se transforme en chlorure auroso-potassique, qui paraît noir tant qu'il est liquide, et sur les bords translucide et brun-foncé; après le refroidissement il est jaune. L'eau le décompose; du chlorure aurique double se dissout, et il reste de l'or métallique. L'acide hydrochlorique le décompose également. Le chlorure aurico-potassique non calciné est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; la lumière ne le décompose pas. Le sel cristallisé est composé de 17,57 de chlorure potassique, de 71,84 de chlorure aurique contenant 46,83 d'or, et de 10,59 d'eau; l'oxigène de cette dernière est quintuple de la quantité qui serait nécessaire pour oxider le potassium.

Le *chlorure sodico-potassique* cristallise en longs prismes quadrilatères, qui se conservent à l'air sans altération, fondent facilement dans leur eau de cristallisation, et perdent alors souvent un peu de chlore. Il est composé de 14,68 parties de chlorure sodique, 76,32 de chlorure aurique contenant 49,75 d'or, et 9 parties d'eau. Cette dernière contient quatre fois autant d'oxigène qu'il en faudrait au sodium pour se transformer en soude.

Le *chlorure aurico-lithique* est déliquescent.

Le *chlorure ammonico-aurique* cristallise en aiguilles prismatiques, transparentes, qui, d'après Johnston, deviennent opaques à l'air ou quand on les touche avec les doigts. Ce sel est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. D'après l'analyse de Johnston, il est composé de 13,88 parties de chlorure ammonique, 81,41 de chlorure aurique contenant 52,66 parties d'or, et de 4,71 d'eau.

Bonsdorff a préparé le premier les sels doubles que forme le chlorure aurique avec les chlorures de *barium*, de *strontium*, de *calcium*, de *magnésium*, de *manga-*

nèse, de *zinc*, de *cadmium*, de *cobalt* et de *nickel*. Ils cristallisent tous en longs prismes rhomboïdaux, et contiennent de l'eau de cristallisation. Le sel calcique renferme 6 et le sel magnésique 12 fois autant d'eau que le métal alcalin en exigerait pour s'oxider. Le chlorure ferreux ne se combine pas avec le chlorure aurique : il le réduit.

Bromure aurique. On le prépare en dissolvant l'or dans un mélange d'acide hydrobromique et d'acide nitrique. La dissolution donne, après l'évaporation, une masse saline, rouge-foncé. D'après les essais de Bonsdorff, le bromure aurique se combine avec d'autres bromures, pour former des sels doubles analogues aux chlorures correspondans. Ainsi, le sel potassique cristallise en tables rouges, qui s'effleurissent à l'air, et deviennent d'un rouge de chair. La plupart de ces sels forment des cristaux prismatiques, rouges, qui contiennent de l'eau.

Iodure aureux. On l'obtient en faisant digérer l'acide hydriodique avec de l'oxide aurique, expérience pendant laquelle il se forme de l'iodure aureux et de l'iode. On obtient le même sel, en traitant de l'or très-divisé par de l'acide hydriodique, auquel on ajoute de petites portions d'acide nitrique, jusqu'à ce que toute action sur l'or ait cessé. Il est nécessaire d'employer un excès d'acide hydriodique, sans quoi la combinaison neutre se précipite et se mêle avec l'or. La liqueur, filtrée bouillante, dépose pendant le refroidissement une poudre cristalline, jaune-citron. La majeure partie de la combinaison reste en dissolution; on l'obtient en ajoutant à la liqueur de l'acide nitrique, et chauffant la masse jusqu'à ce que la totalité de l'iode précipité par l'acide nitrique soit chassée; l'iodure se précipite alors sous forme d'une poudre jaune verdâtre. Lorsqu'on mêle du chlorure aurique avec de l'iodure potassique, il se précipite un mélange d'iode et d'iodure aureux, et ce dernier reste à l'état de pureté, quand on volatilise l'iode par l'ébullition. L'iodure aureux est insoluble dans l'eau froide et se dissout très-difficilement dans l'eau bouil-

lante. Les acides ne le décomposent pas, à moins qu'ils ne soient concentrés, et qu'on ne les fasse bouillir avec lui, cas dans lequel l'or est réduit, tandis qu'il se dégage de l'iode : ainsi la température élevée agit seule dans cette circonstance. Exposé à une chaleur de 150°, l'iodure aureux se décompose; il reste de l'or, et il se volatilise de l'iode. Les alcalis le décomposent instantanément; ils réduisent l'or, et se combinent avec l'iode et l'acide iodique; car, sous l'influence de l'alcali, l'iode a plus d'affinité pour l'oxigène que n'en a l'or.

On n'est pas encore parvenu à obtenir de l'*iodure aurique*.

Le *fluorure aurique* est inconnu.

Cyanure aurique. (Le cyanure aureux n'est pas connu.) Ce sel se présente sous forme d'une substance jaune-pâle, insoluble dans l'eau, qu'on obtient en précipitant le chlorure aurique par le cyanure potassique. D'après Ittner, le cyanure aurique se dissout en orange dans les dissolutions des cyanures des métaux alcalins, et forme avec eux des cyanures doubles qui sont encore peu connus.

Le *cyanure aurico-potassique* cristallise en petits prismes transparens, d'un jaune-clair. Les acides y forment un précipité de cyanure aurique, avec dégagement d'acide hydrocyanique. Les dissolutions de plusieurs métaux, mêlées avec celles de ce cyanure double, y font naître des précipités de cyanures doubles d'or, et du métal employé.

Sulfocyanure aurique. On l'obtient en précipitant le chlorure aurique par le sulfocyanure potassique. Le précipité est couleur de chair, et se dissout tant dans le sulfocyanure potassique que dans l'ammoniaque. L'acide hydrochlorique rend sa couleur plus intense, les alcalis la font passer au jaune.

B. *Sulfosels d'or.*

Jusqu'à présent on n'a pu produire des sulfosels qu'avec le sulfure aurique, dont les propriétés basiques sont

bien plus prononcées que celles de l'oxide aurique. Les sulfosels auriques sont bruns ou d'un jaune foncé, et quelques-uns d'entre eux se dissolvent en jaune-brunâtre dans l'eau.

Sulfocarbonate aurique. Il forme un précipité gris-brunâtre foncé dans une liqueur trouble, qui est lente à se clarifier. Desséché, il est noir; soumis à la distillation, il donne du soufre, et laisse de l'or coloré en noir par un mélange de charbon.

Sulfarséniate aurique. Il est soluble dans l'eau en brun-rougeâtre. Le sel basique se précipite en brun-foncé, mais se redissout quand on le lave sur le filtre. Si l'on mêle la dissolution avec du sulfate ferreux, il s'en précipite une substance d'un brun-jaunâtre, et la liqueur devient incolore.

Sulfarsénite aurique. Il forme un précipité jaune, qui se rembrunit, se rassemble, et finit par devenir presque noir. Desséché et trituré, il donne une poudre d'un brun-jaunâtre foncé. Il entre facilement en fusion, abandonne au rouge naissant une portion de son sulfide arsénieux et reste liquide. Après le refroidissement, il est transparent et d'un rouge-jaunâtre foncé. Réduite en poudre, la masse fondue est d'un brun foncé; mais si l'on y ajoute de l'eau et que l'on continue la trituration, cette poudre acquiert de l'éclat métallique, et offre l'aspect de l'or réduit. Cependant la liqueur n'a rien dissous. Chauffée jusqu'au rouge-blanc, la masse fondue finit par laisser de l'or métallique.

Sulfomolybdate aurique. Il se dissout dans l'eau, d'où il se précipite, au bout de quelque temps, sous forme d'une poudre brun-foncé, qui noircit en séchant.

Hypersulfomolybdate aurique. Il forme un précipité qui est d'abord brun-foncé, mais devient jaune par la dessiccation, offre un éclat métallique impur, et prend le poli, ce qui prouve qu'il s'est décomposé. Étant distillé, il donne du soufre, et devient plus foncé. Chauffé ensuite à l'air libre, il brûle avec dégagement d'acide

sulfureux, et devient d'un jaune d'or. A une température plus élevée, il se forme un sublimé d'acide molybdique; circonstances qui prouvent que le sel ne s'est point décomposé dans la liqueur par la redissolution du molybdène, mais seulement lors de la dessiccation.

Sulfotungstate aurique. Il forme une combinaison soluble, dont la dissolution est d'un brun-foncé et transparente. Au bout de quelques jours, elle donne un précipité translucide, qui est noir quand il est rassemblé.

Sulfotellurate triaurique. Il se dissout également dans l'eau; la dissolution est d'un brun-jaunâtre si intense, qu'elle perd toute transparence. Peu à peu la combinaison se dépose sous forme de flocons volumineux. Après la dessiccation, elle est noire. Étant distillée, elle dégage du soufre et laisse du tellurure aurique, qui forme un globule métallique, gris, portant les marques de la fusion qu'il a subie.

XXXIV. *Sels de titane.*

Les sels de titane ont été peu étudiés. L'eau les décompose, surtout à la température de l'ébullition, et met de l'acide titanique en liberté. L'infusion de noix de galle les précipite en orange, les alcalis y forment un précipité blanc.

A. *Sels haloïdes de titane.*

Chlorure titanique. Le sel anhydre a été découvert par George, qui l'a obtenu en faisant passer un courant de gaz chlore sur du titane chauffé. Plus tard, Dumas a fait voir qu'il est facile de se le procurer par une méthode analogue à celle employée pour préparer le chlorure aluminique, c'est-à-dire en chauffant un mélange de charbon et d'acide titanique au milieu d'un courant de gaz chlore. Pendant l'expérience, il distille un liquide

jaunâtre, qui répand une forte odeur de chlore, parce qu'il contient en dissolution du chlore; pour l'en débarrasser, on l'agite avec du mercure, puis avec un amalgame de potassium, et on distille le mélange. On obtient ainsi un produit incolore, qui répand à l'air des fumées épaisses, et ressemble parfaitement au chlorure stannique (esprit de Libavius). Il s'unit à l'eau avec une telle violence, et en dégageant tant de chaleur, que la masse est lancée de tous côtés. Quand on le laisse à l'air, il en absorbe peu à peu l'humidité, et cristallise lorsqu'il contient une certaine quantité d'eau; une plus grande portion de ce liquide le redissout. La dissolution est précipitée par l'ébullition, surtout quand on y ajoute un peu d'acide nitrique. En évaporant la liqueur mêlée avec de l'eau, on obtient de l'acide hydrochlorique qui se vaporise, et de l'acide titanique qui reste.

Le chlorure titanique se combine avec les chlorures alcalins, et forme avec eux des sels doubles, incolores et susceptibles de cristalliser. Le chlorure titanique, mis en contact avec du gaz ammoniaque, absorbe ce gaz et donne naissance à du *chlorure titanique ammoniacal*, qui forme une masse saline, blanche et pulvérulente. Lorsqu'on chauffe cette masse, l'ammoniaque réduit une partie du titane à l'état métallique, tandis qu'une autre partie de la combinaison se sublime sans altération. Liebig vient de trouver que tout le titane se réduit, lorsqu'on fait passer le chlorure ammoniacal avec du gaz ammoniaque par un tube chauffé au rouge.

Fluorure titanique. D'après Unverdorben, on l'obtient à l'état anhydre, en distillant de l'acide titanique dans un appareil de platine, avec du spathfluor en poudre et de l'acide sulfurique fumant. Il forme un liquide incolore, qui répand des fumées à l'air. Pour préparer le sel aqueux, il suffit de dissoudre l'acide titanique dans l'acide hydrofluorique, et d'évaporer la dissolution acide dans des vases de platine, jusqu'à consistance de sirop; une partie du fluorure cristallise. L'eau décompose ces cristaux en sel acide qui se dissout, et en sel basique qui

reste, et que l'on peut exposer à la chaleur rouge, sans que le fluorure qu'il contient soit décomposé. La combinaison acide, qui se dissout, est analogue aux acides hydrofluoborique et hydrofluosilicique : on pourrait l'appeler *acide hydrofluotitanique*. Elle forme des sels doubles particuliers, qu'on obtient en saturant l'acide libre par une base ; j'ai décrit ces sels, en tant qu'ils sont connus, à l'article de chaque base, places que je leur ai assignées, pour ne pas séparer des corps d'une certaine ressemblance.

Cyanure ferroso-titanique. Il se précipite sous forme d'une masse floconneuse, brune, quand on mêle du sulfate titanique avec du cyanure ferroso-potassique.

B. *Oxisels de titane.*

Sulfate titanique. On l'obtient en mêlant de l'acide titanique, en poudre fine, avec de l'acide sulfurique préalablement étendu de la moitié de son poids d'eau, et faisant digérer le mélange jusqu'à ce que toute l'eau soit évaporée; après quoi on chasse l'excès d'acide sulfurique à une température qui ne doit pas s'élever jusqu'au rouge. La masse saline qui reste est une espèce de combinaison neutre d'acide sulfurique et d'acide titanique, dans laquelle ce dernier acide contient un tiers autant d'oxigène qu'en renferme le premier. Lorsqu'on verse une certaine quantité d'eau tiède sur cette combinaison, elle se dissout complètement au bout de quelque temps. La dissolution est précipitée quand on l'étend d'eau, et lorsqu'on la fait bouillir dans un état de grande dilution, tout l'acide titanique se dépose, en sorte que la liqueur ne contient plus que de l'acide sulfurique. En versant de l'acide sulfurique dans la dissolution saturée du surtitanate potassique dans l'acide hydrochlorique, il se précipite une combinaison que H. Rose a trouvée composée de 76,83 d'acide titanique, 7,78 d'acide sulfurique, et 15,39 d'eau. L'eau y contient trois fois, l'acide titanique six fois autant d'oxigène que l'acide sulfurique. Les cristaux qu'on regardait autrefois comme

du nitrate et du muriate d'oxide titanique, ne consistent qu'en sels potassiques. Les acides phosphorique et arsenique précipitent, de la dissolution du surtitanate potassique dans l'acide hydrochlorique, des combinaisons gélatineuses qui renferment un de ces acides uni à l'acide titanique. Les acides acétique et succinique n'y forment point de précipité; l'acide oxalique et les oxalates donnent un précipité blanc, composé, d'après Rose, de 74,42 parties d'acide titanique, 10,25 d'acide oxalique, et 15,33 d'eau. L'eau y renferme deux fois, et l'acide titanique quatre fois autant d'oxigène que l'acide oxalique. L'acide tartrique précipite en blanc la dissolution du surtitanate potassique dans l'acide hydrochlorique. Le précipité ressemble extérieurement à celui produit par l'acide oxalique; calciné en vases clos, il devient noir et brillant. Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau un mélange d'acide titanique récemment précipité, et d'acide tartrique ou de surtartrate potassique, ou qu'on ajoute de l'acide tartrique à une dissolution d'acide titanique, on obtient une liqueur qui n'est pas précipitée par un excès de potasse.

XXXV. *Sels de tellure.*

Les sels de tellure sont peu connus. Ils sont incolores, et doués d'une saveur métallique désagréable; les alcalis les précipitent en blanc; le précipité est soluble dans un excès d'alcali. Le gaz sulfide hydrique les précipite en noir, l'infusion de noix de galle en jaune isabelle. L'antimoine, l'étain, le zinc, le cuivre et le phosphore précipitent le tellure à l'état métallique de ses dissolutions.

A. *Sels haloïdes de tellure.*

Chlorure tellurique. Il est blanc et fusible. L'eau le décompose avec précipitation d'un sel basique, qui se redissout dans une plus grande quantité d'eau.

Iodure tellurique. Il est brun-rougeâtre, et se dissout facilement dans l'eau. La dissolution n'est pas pré-

cipitée par la potasse, qui forme, avec l'iodure tellurique, une espèce de sel double, susceptible de cristalliser en petits grains.

B. *Oxisels de tellure.*

Nitrate tellurique. Il forme de petits cristaux blancs et légers, qui sont réunis en dendrites.

Phosphate, arséniate, molybdate et *tungstate telluriques.* Ces sels sont blancs, insolubles et pulvérulens.

Chromate tellurique. C'est une poudre jaune, insoluble. Le sel acide est soluble, et donne, pendant l'évaporation, un sirop épais, incristallisable.

XXXVI. *Sels d'antimoine.*

Les propriétés générales des sels d'antimoine sont les suivantes : ils ont une faible saveur métallique; leurs dissolutions se troublent quand on les étend d'eau; les sulfhydrates les précipitent en orange, le fer et le zinc en précipitent de l'antimoine métallique. A l'état concentré, elles ne sont pas précipitées par une dissolution également concentrée de cyanure ferroso-potassique.

A. *Sels haloïdes d'antimoine.*

Chlorure antimonique. On l'obtient, soit en distillant de l'antimoine en poudre avec du chlorure mercurique, soit en faisant la même opération avec du sulfure antimonique, en place d'antimoine; dans ce dernier cas, il distille du chlorure antimonique à une douce chaleur, tandis qu'il reste du sulfure mercurique dans la cornue. Comme le sel mercurique ne contient point d'eau de cristallisation, le chlorure antimonique qu'on obtient est également anhydre. Étant chauffé, il coule comme de l'huile; mais par le refroidissement il se prend en une masse cristalline. A cause de sa consistance butireuse, on lui donnait autrefois le nom de *beurre d'antimoine.* La combinaison mercurique, qui reste dans la cornue, donne du cinabre par la sublima-

tion ; les anciens chimistes donnaient à ce produit le nom de *cinabre d'antimoine*. En médecine, on emploie du chlorure antimonique qui n'est pas entièrement exempt d'eau, et à cet effet on le prépare par un moyen moins coûteux. On mêle, en les broyant ensemble, une partie de crocus d'antimoine, et deux parties de sel marin décrépité, et l'on distille ce mélange dans une cornue avec une partie d'acide sulfurique concentré; le sel antimonique passe dans le récipient, tandis qu'il reste dans la cornue du sulfate sodique et du sulfure antimonique. Le meilleur moyen de préparer ce sel aux usages techniques, consiste à dissoudre de l'antimoine ou de l'oxide antimonique dans de l'acide sulfurique, à évaporer la masse jusqu'à siccité, à la mêler avec deux fois son poids, ou un peu plus, de sel marin, et à distiller le tout ; il se forme du sulfate sodique qui reste dans la cornue, et du chlorure antimonique qui distille. Le sel ainsi obtenu est un caustique très-fort. A l'air, il répand des vapeurs, attire de l'humidité et se trouble. L'eau en précipite un sel basique, qu'on appelait autrefois *poudre d'Algaroth*. En séchant ce sel basique, et le chauffant dans une cornue, il donne du sel neutre qui distille, et de l'oxide antimonique qui reste dans la cornue. Les carbonates alcalins décomposent le chlorure antimonique : ils s'emparent du chlore et laissent de l'oxide antimonique. On prétend que le sel basique prend quelquefois la forme cristalline. Le liquide d'où il s'est précipité est acide, et sert à nettoyer le cuir jaune ciré, par exemple, les revers de bottes, auxquels il rend leur couleur jaune primitive. On emploie aussi ce liquide pour donner à certains objets en fer, par exemple, aux canons de fusil, un enduit uniforme de rouille, qui préserve le métal d'une oxidation ultérieure. On peut dissoudre l'oxide antimonique dans l'acide hydrochlorique liquide; mais la dissolution est dans le même état que du chlorure antimonique précipité par l'eau, et contient de l'acide en excès.

Chloride antimonieux. On l'obtient en dissolvant de l'acide antimonieux aqueux dans l'acide hydrochlo-

rique jusqu'à ce que celui-ci soit complètement saturé. La dissolution s'opère lentement ; le liquide est jaunâtre, et contient un excès d'acide hydrochlorique, qui tient le sel en dissolution. Cette combinaison offre peu de stabilité, et il suffit d'y ajouter de l'eau pour la décomposer.

Chloride antimonique. D'après H. Rose, qui l'a préparé le premier, on l'obtient en chauffant doucement de la poudre d'antimoine métallique dans du gaz chlore. L'antimoine brûle en lançant des étincelles, et il distille un liquide incolore ou légèrement jaunâtre. Ce liquide a une odeur très-désagréable, répand à l'air des fumées abondantes, attire de l'humidité et devient trouble ; en même temps il se forme des cristaux qui consistent en chloride antimonique, contenant de l'eau de cristallisation. Ces cristaux se dissolvent ensuite dans le liquide, qui devient limpide. Quand on étend le chloride antimonique d'une grande quantité d'eau à la fois, le mélange s'échauffe, se trouble et se décompose en acide antimonique aqueux qui se précipite, et en acide hydrochlorique qui reste dissous. Si l'antimoine dont on se sert pour préparer le chloride, contient du fer, le produit de la distillation devient plus jaune, et la majeure partie du chlorure ferrique qui s'est formé, reste sans se dissoudre dans le liquide et se dépose au fond du récipient.

H. Rose a trouvé que quand on chauffe du sulfure antimonique dans du gaz chlore, on n'obtient que du chlorure antimonique, mêlé de chlorure de soufre. Le premier se dissout, à l'aide de la chaleur, dans le second, et cristallise par le refroidissement. Le chlorure de soufre peut être séparé du chlorure antimonique, en le distillant à une température qui ne suffit pas pour volatiliser le chlorure métallique.

Bromure antimonique. D'après Serullas, on le prépare en introduisant du brome dans une petite cornue, et y ajoutant de l'antimoine en petits morceaux. Le métal s'unit au brome avec dégagement de lumière ; et, quand le brome est saturé de métal, on le distille. Le

bromure antimonique se sublime en aiguilles. Il est incolore, entre en fusion à 90°, et bout à 270°. Il attire l'humidité de l'air. L'eau le décompose comme les chlorures.

Iodure antimonique. On l'obtient en mêlant l'antimoine avec de l'iode, avec lequel il se combine sans le secours de la chaleur extérieure ; ce sel est d'un rouge foncé, il entre facilement en fusion, et peut être distillé. L'eau le décompose complètement en acide hydriodique et oxide antimonique.

Fluorure antimonique. Pour l'obtenir, il suffit de dissoudre l'oxide antimonique dans l'acide hydrofluorique. Il donne, après l'évaporation, des cristaux incolores, qui ont la même saveur que l'émétique, et se dissolvent sans résidu dans l'eau.

Le *fluoride antimonieux* et le *fluoride antimonique* existent, mais ils n'ont pas encore été examinés suffisamment. On sait seulement qu'ils sont solubles dans l'eau et qu'ils forment avec d'autres fluorures des sels doubles.

Fluorure silicico-antimonique. A l'aide d'un excès d'acide, il se dissout facilement dans la liqueur au sein de laquelle il a pris naissance. Par une lente évaporation il cristallise en prismes, qui se réduisent en poudre quand on les dessèche rapidement.

Cyanure antimonique. Ce sel ne paraît pas exister. Lorsqu'on verse du cyanure potassique dans la dissolution d'un sel antimonique, il ne se forme point de précipité, ou bien il se dépose de l'oxide antimonique, et il se dégage de l'acide hydrocyanique.

B. *Oxisels d'antimoine.*

Sulfate antimonique. On l'obtient en faisant bouillir l'antimoine avec de l'acide sulfurique concentré. Il se dégage de l'acide sulfureux, et il se forme une masse saline blanche, qui consiste en sulfate antimonique neutre. L'eau décompose ce sel en soussulfate pulvé-

rulent qui reste sans se dissoudre, et en sel acide qui se dissout. En évaporant la dissolution on obtient de petites aiguilles cristallines, qui attirent l'humidité de l'air.

Sulfite antimonique. On le prépare en faisant digérer l'oxide antimonique avec de l'acide sulfureux, ou en faisant passer un courant de gaz acide sulfureux à travers du chlorure antimonique. Il est insoluble.

Nitrate antimonique. L'acide nitrique concentré attaque l'antimoine à froid; mais l'acide étendu n'agit sur lui qu'à la température de l'ébullition. L'acide et l'eau sont décomposés, et il se forme du nitrate ammonique. La plus grande partie de l'oxide antimonique formé se précipite en combinaison avec une petite quantité d'acide, à l'état de sel basique, et la dissolution n'en retient qu'une portion insignifiante, qui se dépose en partie, sous forme de petits cristaux, sur les parois du vase. Le sel basique se décompose quand on le fait digérer à plusieurs reprises avec de l'eau, et donne un résidu d'oxide antimonique pur.

Phosphate antimonique. On l'obtient en faisant digérer l'oxide antimonique avec de l'acide phosphorique. D'après Wenzel, le sel ne cristallise pas, et en évaporant la dissolution, il se forme une masse déliquescente, d'un vert-noirâtre, qui peut être vitrifiée, après avoir été parfaitement desséchée. On a regardé comme du phosphate antimonique un produit pharmaceutique, que l'on appelle *poudre antimoniale*, ou *poudre de Jacob*, d'après un médecin anglais James, qui en est l'inventeur. Suivant ce médecin, on l'obtient en mêlant parties égales de corne de cerf râpée et de sulfure antimonique, et calcinant le mélange, jusqu'à ce qu'il prenne une couleur blanche. Cette poudre n'est, à vrai dire, qu'un mélange d'acide antimonieux et de phosphate calcique, contenant une petite quantité d'antimonite calcique, qui se dissout dans l'eau, et donne à celle-ci une faible saveur métallique. En faisant l'analyse d'une certaine quantité de la poudre vendue par les héritiers

du docteur James, j'ai trouvé qu'elle contenait près de $\frac{2}{3}$ d'acide antimonieux, $\frac{1}{3}$ de phosphate calcique, qui se dissolvait sans effervescence dans les acides, et tout au plus 1 pour cent d'antimonite calcique soluble dans l'eau. La composition de la poudre préparée dans les pharmacies, varie beaucoup. Chenevix y a trouvé 44 pour cent d'acide antimonieux, et Peerson 57. Aujourd'hui on prescrit de la préparer avec parties égales de cendres d'os et de sulfure antimonique, et de chauffer ce mélange jusqu'à ce qu'il soit blanc. Il est évident que la recette de James peut seule donner une poudre qui contienne ces différentes substances dans la proportion citée.

Phosphite antimonique. Ce sel se précipite quand on mêle une dissolution de tartrate antimonique et potassique avec une dissolution de chloride phosphoreux. Il est incolore, et dégage, quand on le calcine, du gaz hydrogène pur, en passant à l'état de phosphate.

L'*acide carbonique* ne se combine pas avec l'oxide antimonique.

Oxalate antimonique. On l'obtient, soit en faisant digérer l'oxide antimonique avec de l'acide oxalique, soit en versant ce dernier goutte à goutte dans une dissolution d'acétate antimonique. L'oxalate antimonique est peu soluble, et se précipite sous forme d'une poudre cristalline.

Oxalate antimonique et *potassique.* On le prépare en saturant le bioxalate potassique par l'oxide antimonique. Il forme des cristaux rayonnés, groupés en étoiles, qui contiennent, d'après Lassaigne, 20,19 pour cent d'eau de cristallisation, et se dissolvent à la température de 9° dans dix parties d'eau.

Acétate antimonique. On l'obtient en dissolvant l'oxide antimonique dans le vinaigre. Il est très-soluble, et forme de petits cristaux. Autrefois il était employé comme vomitif.

Tartrate antimonique. On le prépare, en dissolvant l'oxide antimonique dans l'acide tartrique. Il est très-soluble, et cristallise en prismes quadrilatères, qui attirent l'humidité de l'air.

Tartrate antimonico-potassique. On le connaît, dans les pharmacies, sous le nom d'*émétique*. On obtient ce sel en faisant bouillir du bitartrate potassique avec de l'oxide antimonique, jusqu'à ce que l'excès d'acide soit saturé, filtrant la dissolution et l'évaporant pour la faire cristalliser. L'oxide antimonique obtenu en traitant l'antimoine par l'acide nitrique, ou en décomposant le chloride ou le sulfate par l'eau, et lavant bien l'oxide à l'eau bouillante, convient mieux que tout autre à la préparation de l'émétique. Mais comme l'oxide antimonique, préparé par la voie humide, revient toujours plus cher, on préfère se procurer cet oxide en grillant le sulfure antimonique, et fondant la masse grillée avec le même sulfure, ainsi que je l'ai dit à l'article de l'oxide antimonique (pag. 497 du 2e vol.). On réduit l'oxide à l'état de poudre impalpable, on le mêle avec deux tiers ou la moitié de son poids de crême de tartre et cinq à six parties d'eau, et on fait bouillir le mélange jusqu'à ce que toute la crême de tartre soit dissoute. Parties égales en poids de crême de tartre et d'oxide antimonique, sont plus que suffisantes à leur saturation réciproque; on emploie cependant un excès d'oxide antimonique pour être parfaitement sûr que l'acide libre de la crême de tartre est saturé. La proportion d'eau est telle, que la majeure partie de la combinaison cristallise pendant le refroidissement de la liqueur. Le sel double forme de gros cristaux transparens, qui deviennent blancs à l'air, et perdent leur eau de cristallisation. Ils se dissolvent dans 14 parties d'eau froide et dans 1,88 d'eau bouillante. Il arrive quelquefois, qu'après la cristallisation du sel double, l'eau-mère paraît presque gélatineuse; mais en la remuant, elle dépose une petite quantité de cristaux penniformes, et reprend sa liquidité. Ces cristaux consistent en tartrate calcique neutre, qui cesse d'être soluble quand l'acide tartrique libre est saturé, mais cristallise plus tard que le sel double. En évaporant la liqueur au milieu de laquelle ce sel a cristallisé, on obtient une masse sirupeuse, incristallisable, qui est un tartrate double composé des

mêmes élémens que le premier, mais en d'autres proportions. L'ancienne pharmacopée suédoise prescrit de faire bouillir, pendant une heure, du crocus avec de la crême de tartre, de filtrer la dissolution et de l'évaporer jusqu'à siccité; mais on obtient par ce moyen un produit dont la composition varie, et qui renferme quelquefois de la crême de tartre non saturée. Dans ces derniers temps la plupart des pharmacopées ont prescrit de préparer l'émétique par voie de cristallisation, parce que la composition du produit cristallisé ne varie pas. Mais on néglige alors le résidu incristallisable, qui renferme plus d'oxide antimonique, relativement à la potasse et à l'acide tartrique, que n'en renferme la partie cristallisée. On ignore encore si la combinaison qui ne cristallise pas se forme toujours dans la même proportion, ou si l'on en obtient une quantité plus grande quand on prolonge la digestion du bitartrate potassique avec l'oxide antimonique en excès. La composition de l'émétique a été pendant long-temps énigmatique, parce que les chimistes obtenaient à cet égard des résultats très-différens. Mais les expériences de Wallquist paraissent avoir mis la chose hors de doute. L'incertitude dans laquelle on était, provenait la plupart du temps de ce qu'on ne pouvait parvenir à précipiter tout l'antimoine. Wallquist trouva que l'antimoine ne pouvait être complètement précipité qu'à l'aide du fer et de l'acide hydrochlorique. D'après les expériences de ce chimiste, les proportions d'acide et de potasse sont les mêmes, dans le sel double, que dans le tartre; et celui-ci se combine, pour donner naissance à l'émétique, avec une quantité d'oxide antimonique contenant trois fois autant d'oxigène que la potasse. Ainsi, en prenant pour unité l'oxigène de la potasse, celui de l'oxide antimonique est égal à trois, et celui de l'acide égal à dix. L'émétique contient en outre une quantité d'eau de cristallisation dont l'oxigène est égal à deux. En d'autres termes, cent parties d'émétique en contiennent 38,61 d'acide tartrique, 42,99 d'oxide antimonique, 13,26 de potasse et 5,14 d'eau. Wallquist a trouvé

que la plupart des autres tartrates forment avec l'oxide antimonique des sels doubles analogues et composés d'après la loi précédemment citée. Ce chimiste les a obtenus presque tous par double décomposition, à l'aide de l'émétique et d'un sel de baryte, de chaux, d'oxide argentique, etc. Le sel argentique est composé de 31,5 parties d'acide tartrique, 36,94 d'oxide antimonique, 27,31 d'oxide argentique et 4,25 d'eau. Dans ces sels doubles l'oxigène des deux bases est à celui de l'acide tartrique comme 4 : 10 ou comme 2 : 5; ce rapport a suggéré à Wallquist l'idée que ces sels pourraient être des sels doubles à deux acides, dans lesquels la base était partagée également entre l'acide tartrique et l'oxide antimonique (ce dernier jouant le rôle d'un acide). Il fonde son opinion sur ce que les oxides basiques qui se combinent avec le bitartrate potassique, forment des sels doubles neutres à deux bases. On peut aussi citer, à l'appui de cette manière de voir, le fait, que les alcalis ne précipitent pas l'oxide antimonique, tandis que les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique, versés dans une dissolution d'émétique, en précipitent l'oxide antimonique. Il serait encore possible que l'acide tartrique, dont la capacité de saturation, de même que celle des acides phosphorique et arsenique, est égale à cinq fois l'oxigène de la base, suivît dans ses combinaisons basiques, les mêmes multiples que l'acide phosphorique; or, dans un pareil sel basique, l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 2 : 5, c'est-à-dire dans le même rapport que dans ces tartrates doubles. L'émétique contient ordinairement une quantité d'arsenic assez grande, pour qu'on puisse reconnaître ce métal à l'odeur qu'il répand quand on chauffe l'émétique au chalumeau. C'est Serullas qui a découvert la présence de ce corps dangereux dans les préparations d'antimoine. Il provient du sulfure d'antimoine natif, qui contient presque toujours de l'arsenic, attendu que celui-ci peut remplacer l'antimoine dans la plupart des combinaisons que forme ce dernier métal. Pour s'en débarrasser il faut, d'après Duflos, distiller l'oxide antimonique avec un quart de son poids de spath-

fluor et avec un poids égal au sien d'acide sulfurique; du fluoride arsenique se dégage, et il reste de l'oxide antimonique, qu'on lave bien avant de le dissoudre dans le bitartrate potassique.

Benzoate antimonique. Il forme un sel blanc, lamelleux, inaltérable à l'air, qui se dissout tant dans l'eau que dans l'alcool.

L'acide *succinique* et l'acide *formique* dissolvent l'oxide antimonique, mais les sels qu'ils forment n'ont pas été étudiés.

Arséniate antimonique. On l'obtient en décomposant le chlorure antimonique par l'arséniate potassique; il se précipite sous forme d'une poudre blanche.

Arsenite antimonique. On l'obtient en faisant digérer l'antimoine avec de l'acide arsenique liquide. L'acide est réduit à l'état d'acide arsénieux, et en versant de l'eau dans la liqueur, l'arsenite se précipite.

Le *molybdate* et le *chromate antimoniques* forment des précipités jaunes, pulvérulens. Le premier de ces sels se dissout dans l'eau bouillante.

C. *Sulfosels d'antimoine.*

Le sulfure d'antimoine, qui correspond, par sa composition, à l'oxide antimonique, forme, avec différens sulfides, des sulfosels qui sont encore peu connus.

XXXVII. *Sels de molybdène.*

Le molybdène forme trois séries de sels: les sels molybdeux, qui contiennent l'oxide molybdeux, ou correspondent, par leur composition, à cet oxide; les sels molybdiques, qui renferment l'oxide molybdique, et les sels hypermolybdiques, qui ont pour base de l'acide molybdique. Dans les sels haloïdes, on trouve également les degrés de combinaisons proportionnels à l'oxide et à l'acide molybdiques.

Sels molybdeux.

Ils sont noirs ou pourpres, et offrent en général les mêmes variations de nuance que les sels manganiques.

Ils ont pour la plupart cette couleur composée de vert, de brun et de noir, que possède une dissolution d'oxide manganique dans l'acide hydrochlorique froid, avant que le dégagement de chlore commence. Leur saveur est purement astringente, et n'offre aucun arrière-goût métallique; leurs dissolutions s'oxident moins facilement que celles des sels molybdiques, en sorte qu'il est plus facile de les évaporer sans altération que d'évaporer les sels molybdiques. Quelquefois, surtout quand ils contiennent un excès d'acide, ils prennent une couleur pourpre très-foncée, semblable à celle que présentent les sels manganiques dans certaines circonstances.

Sels molybdiques.

Ils sont presque noirs à l'état anhydre, et rouges quand ils contiennent de l'eau de cristallisation. Leurs dissolutions ont une saveur astringente, légèrement acidule, avec un arrière-goût métallique. L'infusion de noix de galle leur donne une couleur orange-foncé, tirant sur le brun, et y fait naître un faible précipité brun-grisâtre. Le cyanure ferroso-potassique les précipite en brun foncé, et le précipité est insoluble dans un excès du précipitant. Quand on y introduit du zinc, elles deviennent noires et finissent par donner un dépôt d'oxide molybdeux zincifère, qui est noir. Les sels molybdiques, insolubles dans l'eau, se dissolvent peu à peu dans une liqueur alcaline, à mesure que l'oxide se convertit en acide, ce qui n'a pas lieu quand la liqueur ne renferme point d'alcali.

Sels hypermolybdiques.

L'acide molybdique, tel qu'il se dépose de l'acide nitrique, se dissout assez facilement dans les acides, tandis qu'il y est insoluble quand il a été calciné ou fondu. Les sels compris dans cette série peuvent aussi être désignés par le nom d'acides doubles, car ils se comportent comme tels envers les alcalis; cependant ils ressemblent en général aux sels à base d'oxides métalli-

ques, si bien qu'on ne croirait jamais qu'ils ont un acide pour base.

A. *Sels haloïdes de molybdène.*

Chlorure molybdeux. On l'obtient en dissolvant de l'hydrate molybdeux dans l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce que l'acide en soit saturé. La dissolution est d'une couleur très-foncée, et ne paraît translucide et rouge-brune, que quand on la tient contre la flamme d'une bougie. Elle ne prend point de nuance pourpre. Soumise à l'évaporation, elle laisse une masse noire, visqueuse, qui finit par se fendiller, et qui se redissout en grande partie dans l'eau. Chauffée dans le vide, elle donne de l'eau et de l'acide hydrochlorique, et laisse une poudre noire, insoluble dans l'eau, qui consiste en chlorure molybdeux basique.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs de chlorure molybdique sur du molybdène pulvérulent, chauffé presque au rouge, celui-ci absorbe une partie du chlorure et se transforme en une masse agglomérée, qui paraît d'un rouge foncé après le refroidissement. L'eau enlève à cette masse une petite quantité de chlorure molybdeux; mais, ni l'eau bouillante, ni l'acide hydrochlorique chaud n'en dissolvent davantage. Lorsqu'on fait digérer cette substance rouge avec de la potasse, elle se transforme en hydrate molybdeux; et, quand on la chauffe jusqu'au rouge, à l'abri du contact de l'air, elle se sublime en une masse irrégulièrement cristallisée, d'un rouge brique foncé, qui ne se dissout pas dans l'eau. Cette substance rouge n'est autre chose que du chlorure molybdeux, qui ne diffère du chlorure obtenu par la voie humide, qu'en ce qu'il est insoluble dans l'eau, par suite du mode de préparation.

Chlorure molybdoso-potassique. En évaporant une dissolution de chlorure molybdeux, formée par l'action d'un amalgame de potassium sur le chlorure molybdique, on obtient une masse noire et efflorescente, qui est du chlorure molybdoso-potassique. Traité par l'eau, ce sel

laisse une poudre noire qui consiste probablement en un sel basique, produit par un excès de potasse.

Le *chlorure molybdoso-ammonique* forme également un sel cristallisable, de couleur foncée.

Chlorure molybdique. On l'obtient à l'état de dissolution par le procédé décrit à l'article de l'hydrate molybdique (page 473 du 2e volume). Le sel solide et anhydre prend naissance quand on chauffe doucement du molybdène en poudre, au milieu d'un courant de gaz chlore exempt d'air atmosphérique. A la température ordinaire, le chlore n'agit pas sur le molybdène; mais lorsqu'on chauffe le métal, il s'enflamme à la surface. Ce phénomène ne tarde pas à disparaître; après quoi le gaz chlore se transforme, sans dégagement de lumière, en un gaz rouge foncé, d'une couleur si intense, qu'il est complètement opaque dans un vase de $\frac{3}{4}$ de pouce de diamètre. Il se condense, dans les parties moins chaudes de l'appareil, en cristaux brillans, noirs, ou d'un gris foncé, et tout-à-fait semblables aux cristaux d'iode. Le chlorure, ainsi obtenu, est très-fusible et se sublime à une douce chaleur. Par le refroidissement, la masse fondue se solidifie et devient cristalline. A l'air, elle fume d'abord pendant quelques instans, et se résout ensuite en une liqueur, qui est d'abord noire, devient ensuite bleu-verdâtre, puis, à mesure qu'elle absorbe plus d'eau, vert-jaunâtre, rouge foncé, couleur de rouille, et à la fin jaune. Lorsqu'on conserve le chlorure molybdique solide dans un vase contenant de l'air atmosphérique, il absorbe peu à peu de l'oxigène, et il se dépose, à peu de distance du chlorure, un sublimé blanc qui consiste en chloride molybdique. Le chlorure molybdique retient en mélange une quantité d'acide molybdique, correspondante à celle du chloride formé. Le chlorure molybdique se dissout dans l'eau avec tant de violence, que la liqueur entre en une espèce d'ébullition, et fait effervescence, comme s'il se dégageait un gaz, quoiqu'il n'en soit pas ainsi. Quand on verse beaucoup d'eau sur une petite quantité de chlo-

rure molybdique, on obtient une dissolution qui devient bientôt verte ou bleue, effet qui provient de l'action oxidante de l'air. Une dissolution moins étendue se conserve très-bien, et peut même être évaporée jusqu'à siccité, à l'aide d'une douce chaleur, après quoi le chlorure qui reste se trouve coloré en noir.

Chlorure molybdique basique. Il prend naissance quand on introduit de l'hydrate molybdique dans une dissolution de chlorure molybdique, jusqu'à ce que celle-ci cesse de dissoudre l'hydrate. Après l'évaporation spontanée, la liqueur donne une masse nullement cristalline, de couleur foncée, qui devient facilement bleue, et se redissout dans l'eau.

Chlorure molybdico-ammonique. La dissolution de ce sel, abandonnée à l'évaporation spontanée, donne de petits cristaux bruns, inaltérables à l'air. Lorsqu'on mêle le chlorure molybdique avec de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité produit par cette dernière commence à devenir stable, et qu'on livre la dissolution à l'évaporation spontanée, on obtient une masse noire, cristalline, qui consiste en un sel double basique, soluble en rouge dans l'eau.

Chloride molybdique. On l'obtient sous forme liquide, en dissolvant l'acide molybdique dans l'acide hydrochlorique. Le sel anhydre prend naissance quand on chauffe doucement l'oxide molybdique anhydre au milieu d'un courant de gaz chlore. Le gaz perd sa couleur; il se dépose des paillettes cristallines d'un blanc légèrement jaunâtre, et il reste de l'acide molybdique. Le chloride molybdique est moins volatil que le chlorure; il est néanmoins facile de le sublimer à une température qui ne s'élève pas jusqu'au rouge. Il n'est pas fusible. Très-peu d'eau suffit pour le dissoudre sans résidu; l'alcool le dissout également. Il a une saveur âcre, astringente, avec un arrière-goût acidule.

Iodure molybdeux. On l'obtient en dissolvant de l'hydrate molybdeux dans l'acide hydriodique, jusqu'à ce que celui-ci soit complètement saturé. Il ressemble, sous

tous les rapports, au chlorure molybdeux soluble. Par la voie sèche, l'iode est sans action sur le molybdène métallique, même quand on calcine ce dernier au milieu d'un courant de vapeurs d'iode.

Iodure molybdique. On le prépare en saturant l'acide hydriodique par l'hydrate molybdique. La dissolution est rouge, et donne, après l'évaporation à l'air, un sel cristallisé, qui est rouge vu par transparence, et brun par réflexion. A une température élevée, il se décompose; il se forme de l'acide hydriodique, qui se décompose à l'air, et il reste de l'oxide molybdique. Le sel obtenu par l'évaporation spontanée se redissout dans l'eau.

Fluorure molybdeux. Pour l'obtenir, il suffit de dissoudre l'hydrate molybdeux dans l'acide hydrofluorique. La dissolution a une belle couleur pourpre, semblable à celle du tungstate molybdique, mais beaucoup plus claire. A une douce chaleur, elle se dessèche en un vernis pourpre; à une température élevée, la masse perd la couleur pourpre, devient brune, et cesse d'être complètement soluble dans l'eau.

Fluorure molybdoso-potassique. On l'obtient en mêlant la dissolution du fluorure molybdeux avec une dissolution de fluorure potassique. Il se précipite en flocons d'un rouge pâle; il se dissout dans l'eau, à la faveur d'un excès d'acide, et se dépose pendant l'évaporation, ou par le refroidissement de la liqueur, sous forme d'une poudre rose-foncé, qui devient plus pâle par la dessiccation.

Fluorure molybdoso-sodique. Il est plus soluble que le sel précédent, et se dépose, pendant l'évaporation, sous forme d'une poudre rose, cristalline et farineuse.

Le *fluorure molybdoso-ammonique* ressemble parfaitement au sel double potassique.

Fluorure molybdique. On l'obtient en saturant l'acide hydrofluorique par l'hydrate molybdique. La dissolution est rouge; quand elle contient un grand excès d'acide, elle est presque incolore. Évaporée, elle bleuit

facilement, lorsqu'elle ne contient point d'acide libre. Le sel sec est noir et cristallin; il se dissout en rouge dans l'eau, et sans laisser de résidu. Si l'on emploie une chaleur trop forte pendant l'évaporation, il se dégage facilement une certaine quantité d'acide, et le sel sec, repris par l'eau, laisse une quantité d'oxide molybdique anhydre, correspondante à celle de fluorure décomposé.

Fluorure molybdico-potassique. Pour l'obtenir on mêle la dissolution du fluorure molybdique avec du fluorure potassique. Le sel double se précipite sous forme d'une poudre couleur de rouille, qui ne se dissout pas entièrement dans l'eau.

Les *fluorures molybdico-sodique* et *molybdico-ammonique* sont plus solubles que le sel potassique, et forment, après l'évaporation, des masses salines, couleur de rouille.

Fluoride molybdique. On le prépare en dissolvant l'acide molybdique dans l'acide hydrofluorique. La dissolution s'opère facilement. En évaporant la liqueur, elle se dessèche en une masse jaunâtre, sirupeuse, qui n'offre aucune trace de cristallisation, et qui devient aisément verte ou bleue quand il y tombe de la poussière ou d'autres corps susceptibles d'opérer l'oxidation du molybdène. Après avoir été parfaitement desséchée, cette masse ne se dissout plus complètement dans l'eau. Le résidu, qui contient un excès d'acide molybdique, se dissout jusqu'à un certain point dans l'eau pure; cette dissolution est précipitée quand on la mêle avec la dissolution acide, qui s'est formée en premier lieu. L'oxide de molybdène bleu se dissout aussi dans l'acide hydrofluorique; le sel, ainsi obtenu, forme une masse saline, incristallisable, d'un bleu foncé.

Les sels doubles, d'une composition particulière, que forme le fluorure molybdique avec les fluorures potassique, sodique et ammonique, ont été décrits à l'article consacré aux sels haloïdes de ces bases.

Fluorure silicico-molybdeux. Il se dissout facilement

dans un excès d'acide, et ne se dessèche pas quand on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. A chaud l'excès d'acide se dégage, et la combinaison neutre reste. Elle est noire. L'ammoniaque versée dans la dissolution de ce sel, en précipite une substance floconneuse, d'un brun foncé, qui consiste en silicate molybdeux, et se décompose dans la liqueur ammoniacale, en laissant un résidu d'acide silicique.

Fluorure silicico-molybdique. Le sel se dissout dans l'eau, à l'aide d'un excès d'acide. Par l'évaporation spontanée la dissolution bleuit un peu, et se dessèche en une masse noire non cristalline. L'eau enlève à cette masse la partie devenue bleue, et laisse une poudre noire comme de la poix, qui est la combinaison neutre. L'action prolongée de l'eau fait subir à cette combinaison une décomposition partielle; l'eau dissout un sel acide et laisse un sel basique, comme cela arrive ordinairement à cette classe de sels. L'ammoniaque décompose même le sel sec; elle s'empare du fluor et laisse du silicate molybdique.

Fluoride silicico-molybdique. L'acide hydrofluosilicique dissout l'acide molybdique. La dissolution, qui est jaunâtre, donne par l'évaporation une substance opaque, d'un jaune citron, dont la plus grande partie se dissout en jaune dans l'eau, tandis qu'il reste une combinaison basique en non-solution.

Le *cyanure de molybdène* n'est pas connu à l'état isolé; mais il forme avec le cyanure ferreux trois sels doubles.

Cyanure ferroso-molybdeux. Ce sel prend naissance quand on précipite un sel molybdeux par une dissolution de cyanure ferroso-potassique. Le précipité est d'un brun foncé, et se dissout dans un excès du précipitant, qui prend alors la même couleur. Il se dissout également en brun foncé dans l'ammoniaque; cette dissolution est troublée par le sel ammoniac, qui paraît précipiter le cyanure double; le dépôt a la même couleur que ce sel, tandis que la liqueur superstagnante a une légère teinte pourpre.

Cyanure ferroso-molybdique. On l'obtient, en précipitant le chlorure molybdique par le cyanure ferroso-potassique. C'est une poudre brun-foncé, qui ne se dissout pas dans un excès du précipitant. Après avoir été lavé, ce sel se dissout dans l'ammoniaque, et se décompose en même temps en hydrate molybdique et en cyanure ferroso-ammonique; si l'on ajoute un peu de sel ammoniac à la liqueur, l'hydrate molybdique se précipite. Cet hydrate n'est pas dissous lorsqu'on emploie, pour décomposer le sel, un mélange d'ammoniaque et de sel ammoniac.

Cyanide molybdique et *cyanure ferreux.* On le prépare en précipitant une dissolution d'un sel hypermolybdique par le cyanure ferroso-potassique. Le précipité est d'un rouge-brunâtre semblable aux deux précédens, mais d'une teinte plus claire. Il se dissout en rouge foncé dans un excès du précipitant, et ressemble sous ce rapport au cyanure ferroso-molybdeux. Mais il diffère de ce dernier, en ce qu'il se dissout instantanément dans l'ammoniaque, et donne ainsi naissance à une dissolution incolore.

B. *Oxisels de molybdène.*

a. Sels à base d'oxide molybdeux.

Sulfate molybdeux. On l'obtient en dissolvant l'hydrate molybdeux dans l'acide sulfurique. La dissolution est presque noire. L'hydrate sec donne, par la trituration avec de l'acide sulfurique concentré, une combinaison visqueuse et noire comme de la poix, qui consiste en sulfate neutre, quand on a employé une quantité suffisante d'oxide molybdeux. L'eau décompose cette masse; il se sépare un sel basique boursoufflé, et il se dissout un sel acide. La dissolution se concentre par l'évaporation en une masse noire, visqueuse, non cristalline. On obtient la même combinaison, en saturant l'acide sulfurique étendu, par l'hydrate molybdeux; ce dernier, mis en excès, se transforme en sel basique. Le sulfate ammonique n'est pas troublé par une dissolution de

chlorure molybdeux. Lorsque après avoir évaporé le sulfate, on essaie de le rendre neutre, en chassant l'excès d'acide à l'aide d'une température convenablement élevée, il se dégage du gaz acide sulfureux, et l'on obtient du sulfate molybdique, qui se dissout en rouge dans l'eau. En continuant de chauffer, le sel devient bleu. L'ammoniaque forme, dans la dissolution du sulfate molybdeux, un précipité gris-brun, qui est le soussel déja cité. Le sel neutre, mêlé avec un excès d'acide sulfurique et abandonné à lui-même, prend une couleur pourpre.

Nitrate molybdeux. Pour obtenir ce sel, on dissout dans l'acide nitrique étendu l'hydrate molybdeux humide, ou séché dans le vide. La dissolution a la couleur foncée commune à ces sels; mais elle ne tarde pas à devenir pourpre. Lorsqu'on sature l'acide par un excès d'hydrate humide, il se forme un sel basique; mais ces combinaisons ne se conservent pas long-temps, elles se décolorent peu à peu, et il se forme de l'acide molybdique, aux dépens de l'acide nitrique.

Phosphate molybdeux. Il se précipite quand on décompose une dissolution de chlorure molybdeux par une dissolution de phosphate sodique. Le précipité se redissout d'abord, mais devient bientôt permanent. Il est d'un gris foncé. Lorsqu'on dissout l'hydrate molybdeux dans l'acide phosphorique, on obtient un sel acide qui prend, pendant l'évaporation, une couleur pourpre foncée, et forme ensuite une masse déliquescente, sirupeuse. L'ammoniaque caustique dissout le sel acide; la dissolution a une couleur si foncée, qu'elle paraît noire; tenue contre la flamme d'une bougie, elle est d'un brun foncé.

Carbonate molybdeux. Ce sel n'existe pas; du moins on ne saurait l'obtenir par la voie humide.

Oxalate, borate, acétate, tartrate et *succinate molybdeux.* Tous ces sels sont insolubles, et forment des précipités d'un gris foncé, qui deviennent noirs en séchant. Ils se dissolvent en petite quantité dans un excès de leurs acides.

Oxalate molybdoso-potassique. Ce sel double est pourpre et se dissout dans l'eau.

Tartrate molybdoso-potassique. Il est peu soluble dans l'eau, se dissout en pourpre dans l'ammoniaque, et se précipite à mesure que l'ammoniaque se vaporise. Le meilleur moyen d'obtenir ce sel, est de dissoudre l'acide molybdique dans le bitartrate potassique, et de faire digérer la dissolution avec du zinc, qui réduit le sel à l'état de sel molybdique. Si l'on y ajoute alors un peu d'acide hydrochlorique, l'oxide molybdique se réduit à l'état d'oxide molybdeux, et si l'on maintient l'action du zinc après que l'acide est saturé, il se précipite un sel double, noir et pulvérulent, qui, reçu sur un filtre, colore l'eau de lavage en pourpre, dès que la dissolution de zinc a été filtrée. Calciné au contact de l'air, ce sel double donne un résidu de molybdate potassique fondu.

Arséniate molybdeux. Il se comporte absolument comme le phosphate.

Chromate molybdeux. Ce sel ne paraît pas exister. Quand on mêle le chromate potassique avec du chlorure molybdeux, il se précipite du souschromate molybdique, et il se forme du chlorure chromique, soluble en vert dans la liqueur.

b. Sels à base d'oxide molybdique.

Sulfate molybdique. On l'obtient, soit en dissolvant l'hydrate molybdique dans l'acide sulfurique, soit en décomposant le chlorure molybdique par le même acide. La dissolution de ce sel est rouge; le sel sec est noir. Quand on évapore la dissolution à une température trop élevée, le sel devient facilement bleu, changement pour lequel les sels molybdiques montrent beaucoup de tendance.

Nitrate molybdique. Pour obtenir ce sel, on sature l'acide nitrique par l'hydrate molybdique, ou on fait digérer le molybdène avec de l'acide nitrique étendu. En évaporant la dissolution, on parvient à la concentrer jusqu'à un certain point; mais il n'est pas possible d'obtenir par ce moyen le sel solide, car il commence par

bleuir, puis, en se desséchant, il devient incolore, dégage du gaz oxide nitrique, et laisse un résidu d'acide molybdique.

Phosphate molybdique. Il se précipite sous forme d'une poudre rouge-clair, floconneuse, quand on mêle le chlorure molybdique avec du phosphate ammonique. La liqueur conserve une couleur jaunâtre, ce qui prouve que le sel n'est pas totalement insoluble. En dissolvant de l'hydrate molybdique dans l'acide phosphorique jusqu'à ce que celui-ci refuse de se combiner avec une nouvelle portion d'hydrate, on obtient un *phosphate acide*, qui se dessèche, par l'évaporation spontanée, en une masse transparente, visqueuse, rouge, qui n'offre aucune tendance à cristalliser. L'ammoniaque dissout ce sel en rouge; mais, au bout d'une heure, la liqueur se trouble, et la plus grande partie du sel se précipite. A l'air, la dissolution ammoniacale ne tarde pas à se décolorer.

Carbonate molybdique. Il n'existe pas.

Oxalate molybdique. Il est soluble dans l'eau. Les cristaux qui se forment pendant l'évaporation spontanée de la dissolution, sont bleuâtres, presque noirs, et se dissolvent en rouge dans l'eau. L'ammoniaque, versée dans la dissolution de ce sel, en précipite un soussel d'un rouge-brique pâle, qui ne se dissout pas dans un excès d'alcali.

Oxalate molybdico-potassique. Il est soluble dans l'eau.

Borate molybdique. Ce sel ne se dissout pas dans l'eau. Il est d'un jaune de rouille, et s'obtient en précipitant une dissolution de chlorure molybdique par une dissolution de borate ammonique. L'hydrate molybdique se dissout dans l'acide borique bouillant, on obtient une liqueur jaune, qui devient gélatineuse par l'évaporation, et dépose le sel neutre.

Acétate molybdique. Il se précipite quand on mêle le chlorure molybdique avec de l'acétate potassique; le précipité a la même couleur que l'hydrate molybdique. Ce dernier se dissout dans l'acide acétique bouillant; la dissolution est jaune et devient gélatineuse par le re-

froidissement. Abandonnée à elle-même, la masse se dessèche, sans bleuir, en une substance pulvérulente d'un brun foncé.

Tartrate molybdique. Il se dessèche en une masse rouge-pâle, gommeuse, qui a une tendance remarquable à devenir verte ou bleue. Ce sel n'est pas précipité par les alcalis; il forme avec eux des dissolutions d'un rouge foncé, qui se décolorent à l'air.

Tartrate molybdico-potassique. Ce sel double est soluble dans l'eau, et se dessèche en une masse saline jaune. Mêlé avec un excès d'hydrate molybdique, il se transforme en un sel moins soluble, qui se présente sous forme d'une poudre brune, soluble dans les alcalis. Le sel double soluble est précipité en orange par l'infusion de noix de galle, et la dissolution prend une couleur orange foncée. La nuance du précipité et celle du liquide diffèrent de la couleur que donne l'infusion de noix de galle avec les autres sels molybdiques.

Succinate molybdique. Il se comporte comme l'acétate, en tout ce qu'on a dit de ce dernier.

Arséniate molybdique. Il se précipite quand on mêle le chlorure molybdique avec un arséniate. En dissolvant l'hydrate dans l'acide arsenique, on obtient un sel acide. Ce dernier a beaucoup de tendance à devenir bleu, même pendant l'évaporation spontanée. L'ammoniaque caustique le dissout en rouge foncé; la dissolution, abandonnée à elle-même, ne dépose rien, mais se décolore peu à peu.

Chromate molybdique. 1° *Chromate neutre.* Il se dissout en jaune clair dans l'eau. La dissolution donne, après l'évaporation spontanée, des paillettes cristallines blanches ou légèrement jaunâtres, ou des aiguilles efflorescentes; le sel parfaitement sec est blanc.

2° *Surchromate molybdique.* Il est soluble en brun dans l'eau, et se dessèche en une masse saline, brune, nullement cristalline, d'un aspect effleuri. Cette masse se dissout dans l'eau, sans altération.

3° *Souschromate molybdique.* Il se précipite quand on verse de l'ammoniaque caustique dans la dissolution

d'un des sels précédens. Il forme une masse floconneuse, gris-jaunâtre, insoluble dans l'eau.

Tungstate molybdique. Lorsqu'on mêle une dissolution concentrée de tungstate ammonique avec du chlorure molybdique, on obtient une dissolution d'une très-belle couleur pourpre, mais d'une nuance si foncée, qu'elle offre à peine quelque transparence, vue sur les bords les plus minces. En l'étendant d'eau, sa couleur paraît dans toute sa beauté. Si l'on mêle la dissolution concentrée avec une dissolution également concentrée de sel ammoniac, la combinaison pourpre se précipite, et la liqueur ne conserve qu'une faible teinte pourpre. Le précipité peut être lavé sur le filtre, d'abord avec une dissolution de sel ammoniac, puis avec de l'esprit-de-vin d'une densité de 0,86, qui ne le dissout pas; on l'exprime ensuite, et on le sèche à une douce chaleur. Il forme une masse d'un pourpre foncé, qui ne s'altère pas à l'air, et se dissout sans résidu dans l'eau. Une dissolution étendue de tungstate molybdique, abandonnée à elle-même dans un vase plat, pâlit peu à peu, et devient incolore au bout de quelque temps. La liqueur contient alors une dissolution de tungstate hypermolybdique. La dissolution pourpre est décomposée par la soude, qui précipite l'oxide molybdique; l'ammoniaque, au contraire, fait disparaître la couleur, sans que, au premier moment, il se forme un précipité. Mais ensuite il se précipite peu à peu une poudre saline, blanche. Cette poudre se forme instantanément quand on verse de l'ammoniaque sur le sel précipité par le sel ammoniac. C'est un sel basique, insoluble dans l'eau, et composé de tungstate ammonique et de tungstate molybdique. La soude caustique décompose ce soussel, en laissant de l'oxide molybdique, qui ne tarde pas à disparaître aussitôt que l'air y pénètre.

C. *Sels hypermolybdiques* (*sels à base d'acide molybdique*).

Sulfate hypermolybdique. Il forme une dissolution

jaune, qui se dessèche en une masse jaune citrine, imparfaitement soluble dans l'eau. A l'air, cette masse se liquéfie, et les cristaux disparaissent. Si l'on fait bouillir la dissolution saturée avec un excès d'acide molybdique, on obtient un liquide trouble et laiteux, qui devient gélatineux par l'action de la chaleur, et dépose une substance floconneuse, jaune-clair, que l'on peut comparer à un sel basique. Cette substance se dissout dans l'eau jusqu'à un certain point, mais elle est insoluble dans l'esprit-de-vin, qui la colore en vert.

Nitrate hypermolybdique. L'acide nitrique ne paraît pas former, avec l'acide molybdique, une combinaison qu'on puisse obtenir sous forme solide.

Phosphate hypermolybdique. Si l'on introduit dans de l'acide phosphorique de l'acide molybdique encore humide, celui-ci devient à l'instant même d'un jaune citron, et se dissout ensuite à l'aide de la chaleur. La liqueur filtrée est incolore et laisse, après l'évaporation, une masse limpide, visqueuse, qui n'offre aucune trace de cristallisation, et dont la saveur est fortement astringente. Cette masse se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool. La dissolution alcoolique est jaune, devient bleue pendant l'évaporation, et laisse un résidu brun, opaque, soluble en bleu dans l'eau. Lorsqu'on fait digérer un excès d'acide molybdique avec de l'acide phosphorique, ce dernier se précipite et forme avec l'acide molybdique un sel jaune citron, qui ne se dissout point dans l'eau et peut être regardé comme un sel basique.

Oxalate hypermolybdique. On l'obtient facilement, en faisant digérer un mélange des deux acides. La dissolution est incolore, et même un excès d'acide molybdique n'est pas coloré. La dissolution évaporée donne une gelée incolore, qui devient cristalline, sans se dessécher davantage. Le sel se dissout complètement dans l'esprit-de-vin; la dissolution est jaune.

Le *bioxalate potassique* forme avec l'acide molybdique un sel double, qui ne cristallise point.

Borate hypermolybdique. L'acide borique dissout l'acide molybdique à l'aide de l'ébullition. Lorsqu'on emploie un excès d'acide molybdique, celui-ci devient opaque et gluant comme de la térébenthine. La dissolution devient laiteuse par le refroidissement. La liqueur filtrée est incolore et donne, après l'évaporation, un sel cristallisé, incolore. L'esprit-de-vin décompose les cristaux, sépare une poudre jaune et dissout l'acide borique avec une très-petite portion d'acide molybdique.

Acétate hypermolybdique. On le prépare, en dissolvant l'acide molybdique, à l'aide de l'ébullition, dans l'acide acétique. Un excès du premier acide rend la dissolution trouble et laiteuse. La liqueur clarifiée donne, après l'évaporation, une gelée incolore, qui devient jaune, sans être desséchée davantage, se fendille et se réduit en une poudre jaune, grossière. Cette poudre se dissout en petite quantité dans l'eau; la dissolution est jaune.

Tartrate hypermolybdique. Ce sel est incolore et ne cristallise pas. Dans mes essais, la dissolution devint toujours bleue pendant l'évaporation. Je ne puis décider si cela tenait à quelque impureté contenue dans l'acide tartrique. La combinaison se dissout complètement dans l'esprit-de-vin.

Le *bitartrate potassique* est le meilleur dissolvant pour l'acide molybdique, et dissout à l'aide de l'ébullition, même l'acide fondu et sublimé. La dissolution se dessèche en une masse gommeuse.

Succinate hypermolybdique. Pour l'obtenir, il suffit de faire digérer avec de l'eau un mélange des deux acides. La dissolution est incolore, et donne, après l'évaporation, des cristaux jaunes. L'alcool sépare de ces cristaux une poudre jaune, et ne dissout, pour ainsi dire, que de l'acide succinique.

Arséniate hypermolybdique. On l'obtient comme le sel précédent. Il forme une dissolution incolore, et un sel basique jaune-citron. La dissolution cristallise quand on l'évapore jusqu'à consistance de sirop. L'esprit-de-

vin décompose les cristaux, et en sépare une substance blanche et floconneuse, qui finit néanmoins par s'y dissoudre. En évaporant la dissolution, elle devient bleue, et ne cristallise plus par la dessiccation.

Chromate hypermolybdique. L'acide chromique dissout l'acide molybdique, à l'aide de l'ébullition. La dissolution est jaune. Si l'on y ajoute un excès d'acide molybdique, ce dernier se transforme en une gelée jaune et opaque. La dissolution, filtrée et évaporée, laisse un vernis jaune-brunâtre, transparent, qui n'est pas susceptible de cristalliser. L'eau décompose ce vernis en un corps brunâtre, soluble, et en une poudre jaune-pâle moins soluble, qui finit néanmoins par se dissoudre, quoiqu'elle exige pour cela une plus grande quantité d'eau.

Le molybdène forme encore une classe d'oxisels, qui se distinguent par leur couleur bleue, intense, et que l'on doit considérer comme des sels doubles, dans lesquels l'acide et l'oxide molybdiques jouent le rôle de base. Ces sels n'ont pas encore été soumis à un examen particulier.

D. *Sulfosels de molybdène.*

Le sulfure molybdique, c'est-à-dire le sulfure dont la composition est proportionnelle à celle de l'oxide molybdique, s'unit, par la voie humide, aux sulfides, et forme avec eux des sulfosels, qui n'ont pas encore été étudiés. Jusqu'à présent on n'est pas parvenu à obtenir un sulfure correspondant à l'oxide molybdeux.

XXXVIII. *Sels de chrôme.*

Le chrôme paraît posséder deux séries de sels; les *sels chromiques*, qui se distinguent par leur couleur verte, et les *sels suschromiques*, qui sont rouges, et que l'on ne connaît presque pas. Les sels chromiques ont une saveur douceâtre, astringente; la potasse les précipite en gris-verdâtre, le cyanure ferroso-potassique en vert, et l'infusion de noix de galle en brun.

A. *Sels haloïdes de chrôme.*

Chlorure chromique. On l'obtient en chauffant doucement le sulfure de chrome au milieu d'un courant de gaz chlore; ou bien, et alors il est plus pur, en faisant rougir, au milieu d'un courant de gaz chlore, un mélange parfaitement desséché d'oxide chromique et de charbon. Peu à peu il s'élève un sublimé cristallin, d'une très-belle couleur fleur de pêcher. Vu en couches minces, ce sel est transparent et possède la même couleur; en couches épaisses, il est opaque. On peut l'étendre à la surface de la peau comme de la poudre de talc. L'eau le dissout avec une lenteur extrême; la dissolution est d'un vert émeraude, et ressemble parfaitement à celle qu'on obtient en dissolvant l'hydrate chromique dans l'acide hydrochlorique. Par une dessiccation rapide, à l'aide de la chaleur, il dégage de l'acide en même temps que de l'eau; mais en évaporant la dissolution avec précaution, on obtient une poudre verte ou presque noire, qui devient d'un rouge foncé lorsqu'on chasse l'eau qu'elle contient, et se sublime à la chaleur rouge sans subir d'altération, quand on opère à l'abri du contact de l'air.

Chlorure suschromique. Ce sel prend naissance quand on dissout l'oxide suschromique dans l'acide hydrochlorique. La dissolution est rouge, et se conserve sans altération; mais quand on la fait bouillir ou qu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée, elle se décompose, dégage du chlore, et laisse du chlorure chromique.

Chloride chromique. Il est liquide. Pour le préparer, on fait fondre un mélange de sel marin décrépité et de bichromate potassique; on concasse la masse fondue en gros morceaux, on introduit ceux-ci dans une cornue à long col munie d'un récipient, et l'on verse dessus de l'acide sulfurique fumant. En chauffant doucement le mélange, tout l'appareil se remplit d'un gaz rouge, qui se condense et distille facilement et en abondance. Le chloride chromique se présente sous forme d'un liquide de couleur rouge de sang, qui paraît noir

à la lumière réfléchie. A l'air, il répand des fumées abondantes; il est très-volatil; sa vapeur a la même couleur que celle de l'acide nitreux. Versé dans de l'eau, il tombe au fond du vase, et reste pendant quelques momens sans se mêler avec l'eau, ensuite il s'y dissout. Pendant que la dissolution s'opère, il se dégage beaucoup de chaleur; le liquide entre en ébullition, et on voit s'élever des bulles épaisses de gaz acide hydrochlorique, que l'eau absorbe avec un bruit particulier; en même temps l'eau est colorée en jaune par l'acide chromique qui s'est formé. Lorsqu'on évapore la dissolution ainsi obtenue, il se dégage des vapeurs acides d'un jaune-rougeâtre, et il reste à la fin une masse brillante, nullement cristalline, de couleur brune noirâtre; cette masse contient du chlorure et de l'acide chromique, et se dissout dans l'eau, avec dégagement de gaz chlore.

Le chloride chromique attaque le mercure et le soufre, et détone avec le phosphore; le charbon, au contraire, ne l'altère pas. Il dissout le gaz chlore, et, d'après Dumas, il devient dans ce cas presque solide, brun, et se décompose avec une sorte d'explosion quand on y ajoute de l'eau. Il dissout aussi de l'iode.

On ne connaît point d'*iodure de chrôme*.

Fluorure chromique. Ce sel prend naissance quand on dissout l'oxide chromique dans l'acide hydrofluorique. Après l'évaporation, on obtient une masse saline, cristalline, verte, qui se dissout sans résidu dans l'eau.

Les sels doubles que forme le *fluorure chromique* avec les fluorures *potassique*, *sodique* et *ammonique* sont verts, pulvérulens, peu solubles dans l'eau.

Fluorure suschromique. On l'obtient en dissolvant dans l'acide hydrofluorique l'oxide suschromique bien lavé. La dissolution est rouge et se dessèche en un sel d'un rose-pâle, qui se dissout sans altération dans l'eau, et dont la dissolution est précipitée en brun par l'ammoniaque.

Fluoride chromique. On le prépare, en mêlant un chromate anhydre avec du spathfluor et de l'acide sulfurique (l'acide fumant convient le mieux pour cette opé-

ration) et distillant le mélange, à une douce chaleur, dans un vase de platine ou de plomb. En parlant de la préparation de l'acide chromique (page 458 du 2e volume) j'ai indiqué les proportions et les précautions qu'il est nécessaire de prendre; il faut surtout éviter toute humidité. Le fluoride chromique a été découvert en 1824 par Unverdorben. On l'obtient sous forme de gaz, mais il est difficile de le recueillir, parce qu'il attaque facilement les vases. Quand on le fait passer à travers des tubes de plomb ou de platine refroidis artificiellement, il se condense en un liquide rouge de sang, qui répand des vapeurs, et se transforme en gaz à une température peu élevée. Au contact de l'air le fluoride gazeux forme une fumée épaisse, qui est jaune sur les bords et rouge au centre, et qui provient de l'acide chromique précipité par l'humidité de l'air. Ce gaz ne peut être recueilli que dans des vases de platine, par exemple dans un creuset de platine, plein de mercure et renversé sur la cuve à mercure; il est donc impossible d'étudier ses propriétés et d'observer l'action qu'il exerce sur les réactifs. Lorsqu'on le recueille dans des vases de verre sur du mercure, le verre devient rouge et demi-transparent, et le gaz se transforme en gaz fluoride silicique, tandis qu'il se dépose de l'acide chromique à la surface du verre. Dans ce cas, il ne se dépose point d'eau, ce qui prouve qu'il n'en entre pas dans la composition de ce gaz. Le gaz étant recueilli sur du mercure dans des éprouvettes dont la paroi intérieure est couverte d'un enduit transparent de résine, on voit que le gaz est rouge, absolument comme le gaz acide nitreux. Mais au bout de peu de temps, la résine commence à absorber une certaine quantité de gaz, et dès-lors elle perd sa transparence et devient rouge. Du reste il se passe souvent plusieurs heures avant que l'effet du gaz pénètre jusqu'au verre. Le mercure absorbe une petite quantité de ce gaz, qui le rend pulvérulent et ternit sa surface; mais cette action est beaucoup plus faible quand le mercure est exempt d'humidité. Du gaz ammoniaque

dont on fait arriver un courant dans du gaz fluoride chromique, se décompose avec une faible explosion. Si, au contraire, on fait arriver le fluoride dans le gaz ammoniaque, la première bulle produit une explosion assez forte, tandis que celle produite par la seconde est à peine sensible, et que les autres n'en produisent point; cela tient à ce que la première explosion décompose la majeure partie du gaz en gaz hydrogène et gaz nitrogène. Pendant l'explosion l'enduit résineux se couvre d'une masse grise, dont la nature n'a pu être déterminée avec certitude. On ignore donc si le fluoride chromique se combine avec l'ammoniaque, pour donner naissance à un sel analogue à ceux produits par les gaz fluoride borique et fluoride silicique. Cependant Unverdorben assure avoir obtenu un semblable sel. En parlant de l'acide chromique, j'ai fait mention de la décomposition du gaz fluoride chromique par l'eau. Si l'on remplit de ce gaz des vases de plomb ou des vases de verre enduits de résine, et qu'on laisse ceux-ci à l'air, sans les boucher, l'orifice des flacons se remplit d'une très-belle végétation d'acide chromique cristallisé, provenant de l'action de l'air sur le gaz, qui peu à peu se trouve entièrement remplacé par de l'air, dont l'humidité décompose tout le fluoride. Quand on fait des expériences sur ce gaz, il est difficile de se mettre à l'abri des vapeurs qui se forment, de manière à ne pas en respirer. A la vérité, il n'est pas dangereux d'en respirer de très-petites portions; mais il faut toujours prendre beaucoup de précautions, car quelques heures après en avoir respiré on est ordinairement affecté d'une toux opiniâtre accompagnée d'une forte irritation dans la trachée-artère.

Le *cyanure chromique* n'est pas connu à l'état isolé, mais on sait que ce sel entre dans la composition de plusieurs cyanures doubles. Aucun de ces sels n'a été étudié avec soin.

Sulfocyanure chromique. Ce sel est insoluble dans l'eau.

B. *Oxisels de chrôme.*

Sulfate chromique. Ce sel est soluble dans l'eau; mais il ne s'y dissout pas après avoir été séché et doucement calciné.

Sulfate chromico-potassique. Ce sel double prend naissance, quand on mêle les deux sels. La dissolution mêlée avec un peu d'acide sulfurique, et abandonnée à l'évaporation spontanée, donne des cristaux octaëdriques, qui, vus par transparence, sont d'un pourpre foncé. Les cristaux volumineux sont noirs. Ce sel se dissout lentement dans l'eau. La dissolution est d'un bleu moyen, et prend une couleur verte quand on la chauffe jusqu'à 60 à 80°. Dans ce cas, les deux sels se séparent, et par l'évaporation de la liqueur, soit spontanée, soit à l'aide de la chaleur, on obtient des cristaux de sulfate potassique, entourés d'une masse gommeuse verte. Si au contraire on abandonne la liqueur bleue à l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux de sulfate chromico-potassique. C'est Fischer qui le premier a observé le fait singulier, que ce sel double est décomposé par la chaleur et ne se régénère plus. D'après le même chimiste, le meilleur moyen pour obtenir le sulfate chromico-potassique, est de mêler trois parties d'une dissolution saturée de chromate potassique neutre, d'abord avec une partie d'acide sulfurique concentré, puis avec deux parties d'alcool, que l'on ajoute par petites portions au mélange de chromate et d'acide. La liqueur s'échauffe, il se forme de l'éther, et le sel cristallise pendant le refroidissement de la liqueur. Ce sel double se fond dans son eau de cristallisation en une masse vert-foncé, qui tourne au lilas, après avoir été dépouillée de toute son eau et exposée à une légère chaleur rouge. Après la calcination, le sulfate chromico-potassique paraît être insoluble dans l'eau. Fischer assure qu'il n'est même plus dissous par les acides, et que si l'acide sulfurique bouillant en dissout une petite quantité, une partie du sel dissous se dépose par le refroidissement, l'autre partie quand on étend la dissolution d'eau.

Ce sel double pourrait être appelé alun de chrôme; car il est composé comme l'alun, et si l'on remplaçait le chrôme par de l'aluminium, on aurait de l'alun cristallisé. Ainsi il existe jusqu'à quatre oxides isomorphes, qui forment avec la potasse et l'acide sulfurique des sels analogues à l'alun; ces oxides sont l'alumine, et les oxides manganique, ferrique et chromique.

Sulfite chromique. L'acide sulfureux en dissolution aqueuse dissout facilement l'hydrate chromique.

Nitrate chromique. Il est vert, se dissout facilement dans l'eau, se décompose quand on le calcine, et laisse de l'oxide chromique vert. L'acide nitrique ne transforme pas l'oxide chromique en acide, même par une ébullition réitérée. Quand le mélange contient un alcali, surtout de l'ammoniaque, il se dégage du gaz oxide nitrique, lorsqu'on concentre l'acide, et la dissolution devient rouge. Les alcalis versés dans cette dissolution en précipitent de l'oxide suschromique rouge-brun. On peut aussi obtenir ce sel rouge, en calcinant le nitrate chromique à une douce chaleur, de manière à ne pas le décomposer complètement.

Phosphate chromique. Il est d'un vert émeraude et se dissout facilement dans un excès d'acide.

Phosphite chromique. On l'obtient par double décomposition, surtout en chauffant la liqueur. C'est une poudre volumineuse, verte, qui dégage du gaz hydrogène quand on la chauffe.

Carbonate chromique. On n'est pas encore parvenu à obtenir ce sel. Le précipité gris-verdâtre qui se forme quand on verse un carbonate alcalin dans la dissolution d'un sel chromique neutre, est une combinaison de carbonate bichromique et d'hydrate chromique. Dans ce composé, la base est partagée également entre l'eau et l'acide carbonique, l'oxigène de l'acide est égal à la moitié, et celui de l'eau égal au quart de l'oxigène de l'oxide chromique.

Oxalate chromique. C'est un sel très-soluble, dont la dissolution, vue en masse tire sur le rouge améthyste.

Tartrate chromique. Il ressemble parfaitement au sel précédent.

Acétate chromique. C'est un sel vert, soluble, qui forme une croûte saline, confuse, quand on évapore sa dissolution.

C. *Sulfosels de chrôme.*

Le sulfure chromique, c'est-à-dire le sulfure proportionnel à l'oxide chromique, forme, avec les sulfides, des sulfosels particuliers. Le sulfure chromique est une sulfobase faible.

Sulfocarbonate chromique. Il forme un précipité gris-verdâtre, qui ressemble tellement à l'hydrate chromique, qu'on ne saurait l'en distinguer au simple aspect. En distillation, il donne du sulfide carbonique et laisse du sulfure chromique brun, qui brûle avec vivacité, et se convertit en oxide chromique, quand on le calcine au contact de l'air.

Sulfarséniate chromique. A l'état neutre et à l'état basique, ce sel est d'un jaune sale, et, après la dessiccation, d'un orange impur.

Sulfarsénite chromique. C'est un précipité d'un jaune grisâtre sale, qui, desséché, est d'un jaune tirant sur le vert. Il est fusible et donne, en se fondant, du sulfide arsénieux. La masse fondue est d'un gris foncé, brillante, et donne une poudre d'un gris noirâtre tirant un peu sur le vert. A une température plus élevée, il abandonne une nouvelle quantité de sulfide arsénieux, et laisse pour résidu une masse pulvérulente grise, qui ressemble à du sulfure chromique, prend le poli sous le pilon, paraît fine au toucher et s'étend sur la peau. C'est cependant encore un sulfarsénite. Chauffé à l'air, il s'enflamme et se transforme, par la combustion, en oxide chromique, avec dégagement d'acides sulfureux et arsénieux.

Sulfomolybdate chromique. C'est un précipité brun foncé, qui prend, après la dessiccation, une teinte verdâtre.

Hypersulfomolybdate chromique. Précipité rouge foncé.

Sulfotungstate chromique. On le prépare par double décomposition. Il se dissout en brun verdâtre dans l'eau. Quand la dissolution est concentrée, une partie du sel se dépose sous forme d'un précipité brun-verdâtre, floconneux.

OBSERVATIONS GÉNÉRALES

SUR LES PHÉNOMÈNES DE L'AFFINITÉ CHIMIQUE.

En parlant dans le premier volume de l'affinité chimique, j'ai essayé d'exposer d'une manière générale ce que nous savons sur les forces qui déterminent les corps à se combiner les uns avec les autres. Mais on ne peut enseigner la théorie des affinités sans citer à son appui des exemples, qui ne seraient pas compris par ceux qui commencent l'étude de la chimie; il est donc nécessaire de se familiariser par la voie de l'expérience avec une grande partie des phénomènes chimiques, avant d'étudier la doctrine des affinités. C'est ce qui m'a déterminé à ne pas m'étendre sur cette matière au commencement de cet ouvrage; maintenant que j'ai la certitude d'être bien compris, j'y ramène l'attention du lecteur.

Nous pouvons nous représenter l'affinité chimique des corps, comme un désir qu'ils cherchent à satisfaire, et en vertu duquel ils tendent à se combiner les uns avec les autres, jusqu'à ce qu'ils se trouvent unis dans la proportion dans laquelle ils sont saturés, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'ils perdent leur affinité mutuelle, et entrent dans un repos parfait. On dit qu'une combinaison de plusieurs corps simples est *saturée* ou *indifférente*, quand ces corps ont perdu complètement ou en grande partie leur affinité pour d'autres corps.

Ainsi, si l'oxigène, le soufre et le barium se rencontraient peu à peu, ils conserveraient de la tendance à se combiner, jusqu'à ce qu'ils soient unis dans la proportion qui constitue le sulfate barytique; arrivés à ce point, ces corps seraient indifférens les uns pour les

autres, et le jeu des affinités cesserait. Ainsi, la manifestation de l'affinité chimique est une tendance vers le repos, après une activité plus ou moins prolongée. Si l'on parvenait à réunir tous les corps en un même point, et qu'ils fussent tous en état de manifester leurs affinités, ils commenceraient à se combiner les uns avec les autres, et la masse entrerait dans une activité, qui durerait plus ou moins long-temps, et se terminerait par un repos éternel, que nulle force ne pourrait troubler ni détruire. La masse se présenterait alors, en vertu de la force de cohésion, sous forme d'un agrégat mécanique de corps indifférens. Cependant il n'en est pas ainsi de la belle nature qui nous environne. Dans le petit point de l'univers que nous habitons, la nature organique est conservée par les changemens continuels qui s'opèrent dans la nature inorganique, et nous sommes fondés à présumer que les choses se passent de même dans les autres parties de l'univers.

Les agens qui troublent sans cesse le repos des élémens unis, sont la lumière, le calorique et l'électricité, concurremment avec les différens degrés de l'affinité.

Nous verrons plus loin quelle influence exerce l'électricité sur les manifestations de l'affinité chimique; mais pour le moment, nous écartons toutes les hypothèses sur les causes intérieures de l'affinité, et nous nous bornons à considérer uniquement les phénomènes en eux-mêmes.

L'affinité entre les corps simples a différens degrés d'énergie, et varie, soit avec les proportions des mêmes corps, soit avec les corps eux-mêmes.

1. Lorsqu'un corps A se combine en plusieurs proportions avec un corps B, par exemple dans le rapport de A + B, A + 2 B, etc., il arrive ordinairement que dans A + 2 B, un B est retenu avec plus de force par A que ne l'est l'autre B; dans ce cas, un B peut être séparé de A + 2 B par une force qui n'est pas suffisante pour enlever l'autre B. Cependant il arrive quelquefois, quoique plus rarement, qu'un corps A retienne 2 B avec une affinité plus forte qu'il ne retient 1 B, en sorte qu'il

est facile de décomposer A + B, tandis que A + 2 B résiste à une force décomposante beaucoup plus grande.

Exemples : Le fer se combine avec l'oxigène en deux proportions, de manière à donner naissance à de l'oxide ferreux et à de l'oxide ferrique; plusieurs autres métaux réduisent l'oxide ferrique à l'état d'oxide ferreux, sans pouvoir réduire l'oxide ferreux à l'état métallique. Par conséquent, le fer retient plus fortement l'oxigène qui le convertit en oxide ferreux, que l'oxigène par lequel l'oxide ferreux est transformé en oxide ferrique.—Le mercure retient avec une affinité si faible l'oxigène qui le constitue oxide mercureux, que ce dernier oxide est réduit à l'état métallique tant par la lumière du soleil que par la chaleur ou le frottement de la main; l'oxide mercurique, au contraire, dans lequel le mercure est combiné avec deux fois autant d'oxigène que dans l'oxide mercureux, n'abandonne l'oxigène qu'à la chaleur rouge. Il est très-difficile de réduire l'oxide stannique par les moyens ordinaires, tandis que l'oxide stanneux abandonne facilement son oxigène.

2. Si deux corps, A et B, ont, pour un troisième corps C, une affinité de force inégale, et que la différence dans leur affinité soit telle que le corps A ait pour le corps C deux fois autant d'affinité que le corps B; il se fait (en supposant que le contact entre les trois corps soit le même, et que les corps A et B soient en quantité suffisante pour que chacun d'eux, pris séparément, puisse être saturé par le corps C) un partage de C entre A et B, et C sature $\frac{2}{3}$ de A et $\frac{1}{3}$ de B; dans le résidu non saturé de chaque corps, c'est-à-dire dans $\frac{1}{3}$ de A et $\frac{2}{3}$ de B, la somme totale de la quantité de masse et du degré d'affinité, est la même dans les deux corps : on peut donc regarder ceux-ci comme deux forces qui se font équilibre. Dans ce cas, l'effet d'une affinité plus faible est augmenté par la quantité plus grande du corps plus faible, et on dit alors que ce corps agit par sa *masse chimique*. Si les quantités de A et de B ne sont pas, relativement à C, dans la proportion indiquée, mais dans

une proportion des deux corps, pris ensemble, plus forte que celle nécessaire à la saturation de C, il reste de chaque corps une quantité non saturée, telle, que le nombre qui exprime l'affinité de chacun d'eux, ajouté à sa masse, donne une somme pareille. Si, par exemple, la quantité du corps A est moitié moindre que ce qu'il en faudrait pour saturer C, tandis que la quantité du corps B est suffisante pour saturer le corps C; celui-ci se partage entre les deux corps de telle manière, qu'un tiers des quantités de chaque corps reste à l'état de liberté, tandis que deux tiers sont saturés. Cette loi s'exprime, en peu de mots, de la manière suivante: *Quand deux corps, A et B, tendent, avec des affinités différentes, à se combiner avec un troisième corps C, et que la quantité de ce dernier est insuffisante à la saturation des deux premiers; le corps C se partage entre A et B dans une proportion composée de leurs affinités primitives et de leurs quantités.*

Cette règle, très-vraie en elle-même, ne trouve cependant jamais une application rigoureuse dans la nature; car il faudrait pour cela une réunion de circonstances, qui ne se rencontre que rarement ou jamais dans la réalité; il faudrait que les trois corps A, B et C fussent, à une certaine température, également fusibles, également volatils, également solubles, ou également miscibles, et que les combinaisons produites eussent entre elles, et relativement à leurs élémens, le même degré de fusibilité, de volatilité, de solubilité et de miscibilité. Mais comme il n'en est pas ainsi, et que l'un des corps est toujours plus volatil, ou a plus de tendance à se solidifier qu'un autre corps, l'équilibre des affinités qui se combattent, se trouve troublé par une nouvelle force, qu'il faudrait pouvoir évaluer en nombres pour être à même de tenir un compte exact des changemens produits dans les résultats, par l'intervention de la force nouvelle. Il est possible qu'on découvre un jour les données nécessaires à un semblable calcul; mais jusqu'à présent nous en sommes privés. Nous ne possédons aucun moyen pour établir une comparaison sûre

entre les degrés d'affinité. Autrefois on admettait que quand il fallait une quantité plus grande d'un corps pour saturer un deuxième corps que pour en saturer un troisième, le premier avait pour le second une affinité d'autant plus grande; mais cette règle n'est pas vraie, et il faut, par exemple, à peu près la même quantité d'oxigène pour transformer 100 parties de fer en oxide ferreux, que pour transformer en soude 100 parties de sodium; cependant l'oxigène a infiniment plus d'affinité pour le dernier métal que pour le premier.

3. Quand deux corps, A et B, ayant de l'affinité pour un troisième corps C, ont en même temps de l'affinité l'un pour l'autre, A C a presque toujours de l'affinité pour B C, et on obtient, suivant les proportions dans lesquelles les trois corps se rencontrent, une combinaison de A C avec B C, ou cette même combinaison mêlée avec A B, A C ou B C. Par exemple, quand le soufre, le plomb et l'oxigène se rencontrent, et que la quantité d'oxigène est suffisante, on obtient du sulfate plombique; mais, dans une autre proportion, il se forme un mélange de sulfite ou de sulfate plombiques avec le sulfure de plomb, etc.

4. Lorsqu'une combinaison A B, est mise en contact avec une autre combinaison C D, que A peut se combiner avec D, et C avec B, et que A et D présentent les affinités les plus fortes, ces deux combinaisons échangent leurs parties constituantes de telle manière, que les corps les plus forts, A et D, s'unissent pour produire A D, et que les plus faibles, C et B, se combinent de manière à donner naissance à C B. Si au contraire A et B sont les plus forts, il n'y a point d'échange. — Exemple : lorsqu'on mêle une dissolution de sulfate cuivrique avec une dissolution de chlorure sodique, la belle couleur bleue de l'oxide cuivrique disparaît, et le mélange prend une couleur verte, qui appartient au chlorure cuivrique. Dans ce cas, les deux corps les plus forts, l'acide sulfurique et la soude, se sont combinés pour former du sulfate sodique, et les deux corps les plus faibles, le chlore et le

cuivre, ont donné naissance à du chlorure cuivrique. Cependant la décomposition est loin d'être complète, tant que les deux sels se trouvent en dissolution, et il s'établit une espèce d'équilibre, en sorte que la liqueur renferme encore des parties non décomposées des corps qu'on a mêlés. Ainsi, dans cet exemple, il y a en présence quatre sels, au lieu de deux, savoir, du chlorure et du sulfate cuivriques, du chlorure et du sulfate sodiques. Dans ce cas sont toutes les dissolutions, sans exception, qui contiennent un mélange de plusieurs corps. Il résulte de là que lorsqu'on dissout dans l'eau six sels à bases et à acides différens, il se produit dans la liqueur 36 sels, si aucun de ces sels n'est précipité; en effet, avant que l'équilibre de l'affinité de combinaison puisse s'établir, une portion de chaque acide a dû se combiner avec une portion correspondante de chaque base, portion dont la quantité repose, d'après ce qui a été établi à l'article 2, sur l'affinité inégale des parties constituantes, jointe à leurs quantités relatives. Quand on a évaporé une semblable dissolution, il ne se dépose ordinairement que 6 sels, et non 36; ces sels se déposent, comme on le verra bientôt, dans l'ordre suivant lequel la combinaison d'un acide avec une base, forme un sel insoluble dans le liquide qui reste. L'exposé précédent renferme la théorie des eaux minérales, ou de toute autre dissolution saline, et explique les résultats qu'elles fournissent dans l'analyse.

Les règles précédentes sur l'affinité de combinaison et sur ses différens degrés, sont quelquefois tellement modifiées par des circonstances particulières, que le résultat paraît entièrement contraire à la règle. Ces circonstances, dont nous devons la connaissance presque uniquement aux recherches sur l'affinité que Berthollet a faites avec tant de sagacité, sont les suivantes: 1° L'influence de la température sur les degrés d'affinité; 2° la plus ou moins grande volatilité des corps; 3° leurs différens degrés de solubilité; 4° les différentes combinaisons que peuvent produire les corps.

1. *Modifications par la température.* Elles se ma-

nifestent quand l'affinité des corps varie avec le degré de la température. Ainsi nous avons vu que le mercure absorbe, à une certaine température, l'oxigène de l'air, tandis qu'il l'abandonne et se réduit à une autre température; que le cobalt et le nickel se convertissent, à une certaine température, en suroxides, qui se réduisent, à une température plus élevée, à l'état d'oxides; qu'à la température de l'eau bouillante, l'argent réduit le sulfate ferrique à l'état de sulfate ferreux et se dissout, tandis que le sel ferreux absorbe, à la température ordinaire, l'oxigène qu'il avait cédé à l'argent, et précipite celui-ci, etc.

2. *Modifications provenant de la volatilité des corps.* Quand deux corps, A et B, ont de la tendance à se combiner avec un troisième corps C, et que le corps A, qui est le plus fort, est déjà en possession du corps C, B peut néanmoins chasser A, quand celui-ci est par lui-même volatil et qu'on le vaporise, ou qu'il peut se dégager sous forme de gaz. Car, au moment où le corps B commence à agir, en proportion de sa quantité et de son affinité, une partie de A, mise en liberté, se dégage et ne s'oppose donc pas à la tendance qu'a le corps B à se combiner avec de nouvelles quantités de C. Si le corps A n'est pas volatil à la température ordinaire de l'air, mais qu'il le devienne à une température plus élevée, la décomposition complète ne s'effectue qu'à la température où A commence à se volatiliser. Exemple: L'acide nitrique est un acide beaucoup plus fort que l'acide borique, mais il est volatil; on peut donc le chasser de ses combinaisons en le mêlant avec de l'acide borique, et chauffant le mélange. Le potassium décompose l'oxide ferreux à la température ordinaire de l'air, tandis que la potasse est décomposée par le fer, à une température suffisante pour volatiliser le potassium.

Si l'on s'oppose par des moyens mécaniques au dégagement du corps volatil, la décomposition s'arrête à un certain degré de pression. Si l'on introduit, par exemple, quelques morceaux de carbonate calcique dans un vase de verre fort, qu'on verse dessus un acide affaibli jus-

qu'à un certain point, et qu'on ferme le vase hermétiquement, la dissolution s'arrête après quelque temps, et le carbonate calcique n'est plus attaqué, quel que soit le temps qu'on le laisse dans l'acide; mais si l'on débouche le flacon, le sel recommence à se dissoudre au bout de quelques minutes. Le même phénomène se présente quand on traite le zinc par l'acide sulfurique étendu, dans un vase fort et bien fermé. La dissolution s'arrête au bout de quelque temps, mais elle recommence dès qu'on ouvre le vase. Si l'on introduit un amalgame de potassium dans une dissolution de sel ammoniac, l'eau et le sel ammoniac sont décomposés; mais, si l'on bouche le vase, le sel ammoniac seul se décompose, et l'amalgame finit par devenir si riche en ammonium, qu'il nage à la surface de la liqueur.

Lorsqu'on mêle deux corps composés A B et C D, et qu'on les expose à une température suffisante pour volatiliser une combinaison de A avec D, les deux corps se décomposent à cette température, quand même l'affinité de A pour B serait la plus forte; A D se volatilise, et C D reste. Exemples : Le borate ammonique et le sel marin ne se décomposent pas à la température ordinaire, mais quand on expose le mélange de ces deux sels à une température plus élevée, il se sublime du sel ammoniac, et il reste du borate sodique.

Si au contraire, les quatre corps A, B, C et D peuvent se réunir, en vertu de leur affinité réciproque, en une combinaison A B C D, mais que B forme avec C un composé volatil à une température plus élevée, A B C D se transforme à cette température en B C, qui se volatilise, et en A D qui reste. Tous les corps qui sont décomposés par la distillation, et laissent pour résidu des combinaisons des parties constituantes fixes, fournissent des exemples à cette règle. Les sels doubles qui contiennent de l'ammoniaque et un acide volatil, sont décomposés, par la distillation, de telle manière, que l'ammoniaque se sublime avec la moitié de l'acide, tandis que l'autre base reste combinée avec la moitié restante. L'or et l'argent fulminans offrent aussi des exem-

ples à cette modification de l'affinité, quoique leur force explosive ne puisse être expliquée que par une action électro-chimique.

3. *Modifications provenant du degré de solubilité des corps.* Les chimistes opèrent ordinairement sur des dissolutions dans lesquelles le dissolvant joue un grand rôle ; souvent on obtient un résultat différent de celui auquel on devrait s'attendre d'après la règle, parce que le dissolvant est doué ou dépourvu d'affinité pour l'un ou l'autre produit.

Quand deux corps, A et B, ont de l'affinité pour un troisième corps C, et tendent, chacun à part, à se combiner avec ce corps, mais que l'un ou l'autre de ces corps forme avec C une combinaison insoluble dans l'eau, cette combinaison insoluble se sépare quand on mêle ces corps à l'état de dissolution aqueuse. Si A a pour C plus d'affinité que n'en a B, mais si B C est insoluble, il se précipite, malgré l'action contraire de l'affinité primitive, une plus grande quantité de B C, qu'il ne s'en serait formé, d'après la règle, si C B avait été soluble, parce que la partie précipitée s'est soustraite à l'influence des corps dissous, et parce que l'affinité de A pour le dissolvant diminue son affinité pour C. Il se forme une quantité de B C d'autant plus grande, que ce corps est plus voisin de l'insolubilité parfaite, et *vice versâ*. Si, au contraire, il existe une grande différence entre l'affinité de A et B pour C, il ne se forme point de B C, et B exerce son affinité sur le dissolvant. Exemple : Si l'on mêle une dissolution de nitrate calcique avec une dissolution d'acide tartrique, il se précipite du tartrate calcique, parce que ce sel est presque insoluble dans l'eau, quoique du reste l'acide tartrique soit plus faible que l'acide nitrique. Mais ni l'acide borique ni l'acide carbonique ne précipitent la plus petite portion de chaux de sa dissolution dans l'acide nitrique, quoique les combinaisons de ces acides avec la chaux soient insolubles; parce que l'affinité de l'acide nitrique pour la chaux est beaucoup plus grande que celle des deux autres acides.

Si l'on mêle des dissolutions aqueuses de deux corps composés, A B et C D, parmi lesquels A a le plus d'affinité pour B, tandis que A peut former une combinaison insoluble avec D, on obtient à l'instant même un précipité de A D, et C B reste en dissolution. Si A D, au lieu d'être insoluble, jouit seulement d'une moindre solubilité que A B, C B et CD, et que l'on évapore la dissolution, A D cristallise; ou si AD a de la tendance à s'effleurir, et qu'on abandonne le mélange à lui-même, AD s'effleurit peu à peu, et C B reste en dissolution. Cette modification de la règle a peu d'exceptions, et celles-ci ne se présentent que dans les occasions où la différence entre les degrés d'affinité de AB et CD est très-grande. Exemples : Quand on mêle une dissolution de chlorure calcique avec du borate ou du carbonate ammonique, il se précipite du borate ou du carbonate calcique, parce que cette combinaison est insoluble, et que l'intervention de l'affinité de l'ammonium pour le chlore produit un effet qu'on ne saurait obtenir par l'acide borique et l'acide carbonique seuls, ainsi que nous l'avons vu dans l'exemple cité plus haut.—Lorsqu'on mêle une dissolution de sulfate magnésique avec une dissolution de chlorure sodique, et qu'on évapore la liqueur, il se dépose, pendant l'évaporation, du sel marin, parce que ce sel forme, à cette température, la combinaison la moins soluble, bien que la soude soit la base la plus forte, et l'acide sulfurique l'acide le plus fort. Mais si l'on expose le mélange à un froid de 3°, on obtient des cristaux de sulfate sodique, parce que ce sel forme la combinaison la moins soluble à cette température.—On voit se former des efflorescences de carbonate sodique à la surface d'un mélange d'un peu de sel marin avec beaucoup de carbonate calcique, mélange qu'on rencontre quelquefois dans le mortier. Ce sel revêt souvent, sous forme d'une laine très-fine, de vieux murs qui sont à l'abri de la pluie.

4. *Modifications par suite de combinaisons particulières.* Quand deux corps, A et B, tendent à se partager

entre un troisième corps C, dont la quantité ne suffit pas à la saturation des deux corps, il arrive que si A possède de l'affinité pour B, A se partage entre B et C. Exemple : Lorsqu'on mêle certains sels métalliques, par exemple du chlorure aurique ou ferrique avec un excès d'ammoniaque, le chlore se partage entre le métal et l'ammonium, tant que l'ammoniaque ne prédomine pas; mais dès qu'il y a excès d'ammoniaque, celle-ci se partage entre le chlore et le métal, de telle manière qu'on obtient du sel ammoniac et de l'or fulminant ou de l'oxide ferrique contenant de l'ammoniaque.

On peut aussi comprendre dans cette modification le changement qu'on remarque dans quelques phénomènes de décomposition, qui prend sa source dans la tendance qu'ont certains acides à former des sursels, et par suite de laquelle leurs combinaisons neutres sont quelquefois transformées en sels acides, par les acides les plus faibles. Ainsi le phosphate calcique, qui est insoluble, et dont les parties constituantes ont tant d'affinité les unes pour les autres, qu'aucune des bases salifiables fortes ne les sépare, est facilement décomposé par des acides très-faibles, qui le transforment en surphosphate; ce dernier n'est décomposé que par les acides forts, en proportion de leurs masses, ajoutées à leurs affinités primitives.

Il faut encore ranger dans cette modification la tendance que montrent certaines bases à former, soit des sels basiques avec différens acides, soit des sels doubles neutres ou basiques avec d'autres sels. Ainsi, la combinaison de l'acide sulfurique avec les oxides manganeux, cuivrique, magnésique, n'est pas complètement précipitée par l'ammoniaque, quoique chaque molécule qui se sépare de la combinaison, devienne à l'instant même insoluble, et cesse par conséquent d'agir par sa masse en sens contraire de la décomposition. L'impuissance de l'ammoniaque de précipiter la totalité de l'oxide métallique, provient, dans ce cas, de ce que ces sels se combinent en certaines proportions avec l'alcali, pour

donner naissance à des sels doubles, qui ne sont pas décomposés par une plus grande quantité d'ammoniaque. L'histoire des sels nous offre plusieurs exemples de ce genre.

On a donné le nom d'affinité *prédisposante* à une autre variation de l'affinité de combinaison, qui doit être comprise dans cette modification. Elle consiste en ceci :

Lorsqu'on ajoute aux combinaisons A B et C B un troisième corps D, qui a de l'affinité pour B, mais à un moindre degré que A ou C, il ne devrait point se former de D B, d'après la règle; cependant le contraire arrive dans les cas suivans : 1° Quand A B a pour D B beaucoup plus d'affinité que pour C B, D chasse le corps C, qui est cependant plus fort, de sa combinaison avec B, en vertu d'une affinité composée de l'affinité de D pour B et de celle de A B pour D B, dont la somme est plus grande que la somme de l'affinité de C pour B et de A B pour C B. Exemple : La décomposition de l'eau pendant la dissolution du fer ou du zinc, au moyen de l'acide sulfurique étendu. 2° Quand A B a plus d'affinité pour C $\frac{1}{2}$ B que pour C B, l'autre moitié de B se combine avec D, de manière à donner naissance à D B; la combinaison s'opère en vertu d'une affinité composée de l'affinité de D pour B, et de celle de A B pour C $\frac{1}{2}$ B. Exemple: La dissolution de l'argent dans une dissolution bouillante de sulfate ferrique.

Nul doute qu'il existe encore d'autres modifications dans les lois de l'affinité, surtout lors de la coopération de plusieurs corps; mais ces modifications peuvent toutes être ramenées à un des exemples plus simples, précédemment cités.

DE LA

THÉORIE DES PROPORTIONS CHIMIQUES,

ET DE L'INFLUENCE CHIMIQUE DE L'ÉLECTRICITÉ DANS LA NATURE INORGANIQUE.

I. *Exposé historique du développement de la théorie des proportions chimiques.*

Dès que l'on commença à considérer les corps comme composés d'élémens simples, il paraît qu'on admit aussi que, dans les corps composés, les mêmes caractères extérieurs et les mêmes propriétés internes indiquent une combinaison des mêmes élémens dans les mêmes proportions. On trouve cette idée adoptée par les philosophes dès les temps les plus anciens, où l'expérience n'était pas encore suffisante pour servir d'appui à la spéculation. Elle a fait déja partie de la philosophie de Pythagore; et Philon, auteur du Livre de la sagesse, compris parmi les livres apocryphes de l'Ecriture Sainte, et que l'on croit avoir vécu au temps de Caligula, dit, dans le chapitre II, v. 22 : *Dieu a tout fait avec mesure, nombre et poids.* Toutefois, jusqu'à nos jours, les philosophes n'ont eu qu'un pressentiment obscur de cette vérité; mais c'est sans doute à la conviction de la justesse d'une pareille idée qu'est dû le premier essai d'une exacte analyse chimique. Cet essai n'est pas ancien; et quoiqu'on ne puisse pas désigner avec certitude quel fut le premier chimiste qui tenta de déterminer, par l'analyse d'un corps,

la proportion de ses principes constituans, il est néanmoins suffisamment constaté que l'art de faire ces expériences avec précision, ne date que de la seconde moitié du siècle dernier, et que c'est à son perfectionnement que nous devons la théorie des proportions chimiques.

Wenzel, chimiste allemand, paraît être le premier qui ait fixé son attention sur ces rapports, et qui ait cherché à les vérifier par des expériences. Il examina un phénomène qui avait déja frappé les chimistes; savoir, que deux sels neutres conservent leur neutralité après s'être mutuellement décomposés. Il exposa le résultat de ces expériences dans un mémoire intitulé : *Lehre von den Verwandschaften*, ou *Théorie des affinités*, publié à Dresde, en 1777, et prouva, par des analyses singulièrement exactes, que ce phénomène était dû à la circonstance que les rapports relatifs entre les quantités d'alcalis et de terres qui saturent une quantité donnée du même acide, sont les mêmes pour tous les acides; en sorte que si l'on décompose, par exemple, du nitrate calcique par du sulfate potassique, le nitrate potassique et le sulfate calcique qui en résultent, conservent leur neutralité, parce que la quantité de potasse qui sature un poids donné d'acide nitrique, est à la quantité de chaux qui sature la même quantité d'acide nitrique, comme la potasse est à la chaux qui neutralise une portion donnée d'acide sulfurique. Les résultats numériques des expériences de Wenzel sont plus exacts que ceux d'aucun autre chimiste de son temps; et la plupart ont été confirmés par les meilleures analyses faites depuis. Néanmoins on y fit à peine attention, et l'on admit, sur l'autorité de noms plus connus, des résultats moins exacts, qui étaient contredits d'ailleurs par le phénomène que Wenzel avait si bien expliqué.

Bergmann, dont les travaux obtinrent une si juste célébrité, s'aperçut aussi des phénomènes produits par les proportions chimiques, et les exposa dans une dissertation publiée à Upsal, en 1782, sous le titre : *De diversâ phlogisti quantitate in metallis.* Il y rapporte

un grand nombre d'expériences sur la précipitation des métaux l'un par l'autre, et il en tire cette conclusion : *Phlogisti mutuas quantitates præcipitantis et præcipitandi ponderibus esse inversæ proportionales.*

Bergmann travailla beaucoup au développement de la théorie des affinités, et tâcha d'expliquer le phénomène de la conservation de la neutralité des sels neutres après leur décomposition mutuelle ; cependant ses analyses n'étant pas aussi exactes que celles de Wenzel, ne lui décélèrent point la belle explication trouvée par ce dernier.

Mais c'est principalement à J. B. Richter, chimiste de Berlin, que nous devons la première indication positive des proportions chimiques, fondée sur de nombreuses expériences, auxquelles il paraît que ce savant consacra une grande partie de son temps. Il tâcha de donner à la chimie une forme entièrement mathématique dans un ouvrage intitulé : *Stöchiométrie chimique*, où cependant son imagination ne se laissa pas toujours guider par l'expérience. Mais nous laisserons de côté ses erreurs, pour nous occuper uniquement de ses travaux essentiels sur les proportions chimiques. On en trouve l'exposition dans un ouvrage périodique, publié par lui sous le titre de : *Ueber die neueren Gegenstaende der Chemie,* ou *sur les nouveaux objets de la chimie*, où il avait pris pour épigraphe le passage déja cité du livre de la Sagesse. C'est surtout dans les cahiers 7, 8 et 9, imprimés de 1796 à 1798, que l'on trouve des expériences bien dignes d'attention sur les proportions chimiques. C'est là qu'il examine le phénomène observé par Wenzel, et qu'il l'explique de la même manière que ce dernier. Il cherche à déterminer la capacité de saturation relative des bases et des acides. Il fait ensuite remarquer que dans la précipitation des métaux les uns par les autres, la neutralité du liquide n'est point altérée, et il en donne une explication dont on reconnaît encore la justesse.

Lorsqu'on lit les travaux de Richter sur les propor-

tions chimiques, on s'étonne que l'étude de ces rapports ait pu être négligée un seul instant. Cependant, il y a dans les ouvrages de Richter une circonstance qui contribue à en diminuer l'impression sur l'esprit du lecteur : c'est que les résultats numériques de ses expériences ne sont pas très-exacts. Dans ses comparaisons, il part presque toujours du carbonate d'alumine, combinaison que nous savons maintenant ne pouvoir exister. Ses expériences avaient besoin d'être répétées pour détruire le soupçon, qui naît naturellement dans l'esprit du lecteur, que le désir de ce chimiste, de voir confirmé son système, avait influé sur ces résultats. D'ailleurs son style est singulier : il adopte les découvertes de l'école antiphlogistique, sans pouvoir se résoudre à abandonner entièrement le langage des phlogistiques; et, en cherchant à tenir le milieu entre les deux partis, il déplut à l'un et à l'autre.

Il est cependant à présumer que ce qui empêcha, pendant quelque temps, les chimistes de donner leur attention aux travaux sur les proportions déterminées, fut principalement la grande révolution qui se fit vers cette époque dans la théorie de cette science, d'où elle bannit avec le phlogistique toutes les spéculations vagues, pour leur substituer le résultat des expériences et des recherches. Le système de Lavoisier était presque le seul objet des méditations des chimistes, et la lutte que ce système eut à soutenir, détourna leur esprit de tout ce qui n'appartenait pas directement à la nouvelle théorie et à son application pour expliquer les faits connus.

Ce système fut enfin généralement adopté; ses adversaires les plus décidés reconnurent qu'il méritait la préférence sur ceux de Stahl et de Becker, et la plupart des chimistes de nos jours l'ont suivi en étudiant la science. Alors se partagea l'attention long-temps fixée sur ce point, et l'on commença, sous l'égide de la nouvelle théorie, à diriger l'étude de la chimie sur toutes les parties de cette science. On peut donc dire que le développement du principe des proportions chimiques fut quelque temps

suspendu par celui du système antiphlogistique, qui prit naissance à la même époque.

On ne trouve, dans les écrits de Lavoisier, rien de positif sur les proportions chimiques, si ce n'est la différence qu'il établit entre la *solution* et la *dissolution;* l'une pouvant avoir lieu dans toutes les proportions, tandis que l'autre, changeant la nature du corps dissous, n'admet que des proportions fixes et invariables.

Quelque temps après l'établissement du système de Lavoisier, Berthollet, un de ses plus célèbres coopérateurs, publia un ouvrage intitulé: *Essai de statique chimique*, *Paris*, 1803, où il exposa, d'une manière vraiment philosophique, les affinités chimiques et les phénomènes qui en dépendent. Il tâcha de prouver dans cet écrit que les forces actives ne sont pas aussi nombreuses qu'on pourrait le supposer d'après la diversité des phénomènes; il démontra la probabilité de la production de ces derniers par l'effet d'une même force principale; ainsi que la force qui attire les corps vers la terre est la même que celle qui retient les planètes dans leurs orbites autour du soleil. Il prévit qu'on parviendrait un jour à calculer les effets de la première de ces forces, comme on avait calculé depuis long-temps les effets de la dernière. En développant ces idées, Berthollet s'attacha à établir que la prétendue différence entre la solution et la dissolution ne consiste que dans les différens degrés de force d'une même affinité, le degré de la première étant plus faible que celui de la seconde. Les élémens, disait-il, ont leur maximum et leur minimum, au-delà desquels ils ne sauraient se combiner; mais entre ces deux limites, ils le peuvent dans toutes les proportions. Lorsque des corps se combinent dans des rapports fixes et invariables, ces phénomènes sont dus à d'autres circonstances, telles que la cohésion, par laquelle une combinaison tend à devenir solide, et l'expansion qui la fait passer à l'état de gaz. Les élémens qui, en se combinant, subissent une forte condensation, s'unissent toujours dans des proportions fixes : c'est ainsi,

par exemple, que le gaz oxigène et le gaz hydrogène ne se combinent jamais que dans une seule proportion; mais lorsque, d'autre part, les élémens combinés restent au même état de densité, les combinaisons ont lieu dans toutes les proportions entre le maximum et le minimum. Suivant cette opinion, la fixité dans les rapports des élémens des acides, des sels, etc., ne dépend que de la cristallisation, de la précipitation, ou, lorsqu'ils sont à l'état de gaz, de la condensation. Berthollet fit nombre d'expériences ingénieuses pour démontrer la vérité de cette assertion; et bien que nous trouvions maintenant qu'elle n'explique pas d'une manière assez complète les faits multipliés que des travaux plus récens ont découverts, il faut avouer que ce savant a exposé ses opinions, ainsi que les preuves sur lesquelles elles s'appuient, avec une clarté et une sagacité qui entraînent la conviction. Examinant ensuite les données de Richter sur les capacités de saturation des bases et des acides, il trouva d'autres nombres que ce dernier.

Berthollet prouva d'une manière décisive que l'intensité de l'action chimique des corps les uns sur les autres, ne dépend pas uniquement du degré de leur affinité, mais qu'elle dépend aussi de la quantité du corps qui l'exerce, c'est-à-dire de la masse. Ce phénomène n'a lieu cependant que lorsque les corps qui tendent à se combiner, et les nouvelles combinaisons qui en résultent conservent leur contact mutuel, c'est-à-dire leur forme liquide ou leur état de solution (1).

---

(1) Cette circonstance ne paraît point favorable au principe des proportions chimiques générales; elle y serait même entièrement contraire, s'il ne pouvait être prouvé que la combinaison d'un corps solide avec un liquide qui le dissout sans en altérer les propriétés chimiques, est d'une nature différente de celle d'une combinaison appelée chimique : par exemple, le nitre se combine avec l'eau dans une dissolution de ce sel, d'une tout autre manière que le carbonate magnésique ordinaire est combiné avec une certaine portion d'eau, qui en fait partie constituante, mais qui ne lui donne point de fluidité, et qui ne le rend point soluble.

La statique chimique de M. Berthollet fit naître entre lui et M. Proust une discussion sur la fixité des proportions de plusieurs combinaisons; discussion aussi remarquable par la solidité des argumens produits des deux côtés, que par le ton modéré avec lequel elle fut soutenue. On crut d'abord que les effets de l'action de la masse chimique, constans dans les liquides, pouvaient s'étendre à des combinaisons solides, telles que les oxides métalliques, admettant qu'entre le maximum et le minimum d'oxidation d'un métal, il pouvait y avoir un nombre infini de degrés. Proust s'appliqua principalement à prouver que cette idée était inexacte, et démontra que les métaux ne produisent, avec le soufre comme avec l'oxigène, qu'une ou deux combinaisons dans des proportions fixes et invariables, tous les degrés intermédiaires qu'on avait cru observer n'étant en effet que des mélanges de deux combinaisons à proportions fixes. Berthollet se défendit avec une sagacité qui tint en suspens l'esprit de ses lecteurs, même lorsque leur propre expérience leur parlait en faveur des opinions de Proust; mais la grande masse d'analyses faites depuis lors a enfin décidé la question conformément aux idées de ce dernier savant.

Quelque temps avant les travaux de Richter et de Berthollet, un savant irlandais, nommé Higgins, avait publié un ouvrage intitulé : *A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories* (1789), dans lequel il envisageait sous un nouveau point de vue les différens degrés de combinaisons qui peuvent avoir lieu entre les mêmes corps. Il y établit que les corps sont composés de particules ou d'atomes. Selon lui, un nouvel atome d'oxigène ajouté à un oxide, c'est-à-dire à un corps composé d'un atome de radical et d'un atome d'oxigène, produit un nouveau degré d'oxidation. Cependant Higgins lui-même parut attacher peu d'importance à cette hypothèse, dont il ne chercha d'ailleurs à démontrer la vérité par aucune expérience analytique; il ne pressentit pas même les proportions mul-

tiples qui en sont la conséquence nécessaire. Son ouvrage excita peu d'attention, et ne tarda pas à tomber dans l'oubli (1).

Quinze années après, John Dalton reproduisit la même idée; mais il en fit une application plus étendue aux phénomènes chimiques, et chercha à la vérifier par les résultats des meilleures analyses. Les premiers écrits que Dalton publia sur cette matière, ne l'exposèrent pas assez clairement pour attirer sur elle une grande attention, et peu de chimistes s'aperçurent de leur tendance. Il fit paraître, dans le journal de Nicholson, en 1807, une petite table contenant les poids absolus de quelques corps, c'est-à-dire les quantités relatives dans lesquelles les corps se combinent de préférence, ou les poids relatifs de leurs atomes. Il publia l'année suivante le premier volume d'un nouveau système de chimie, sous le titre de *New system of chemical philosophy*, dont le second volume parut en 1810. D'après ce système, les corps sont composés d'atomes, et un atome d'un élément peut se combiner avec 1, 2, 3, etc. atomes d'un autre élément, mais non avec des degrés intermédiaires ou des fractions d'atomes. De même, un atome d'un corps composé peut se combiner avec 1, 2, 3, etc., atomes d'un autre corps composé. Cette hypothèse fut ensuite confirmée par de nombreuses expériences; et l'on peut dire, sans exagération, qu'elle est un des plus grands pas que la chimie ait jamais fait vers son perfectionnement. Dalton suppose que les atomes élémentaires se combinent de préférence un à un; et toutes les fois que nous ne connaissons qu'une seule combinaison de deux substances, il la considère comme composée d'un atome de chacune. Y en a-t-il plusieurs, il considère la première comme composée, par exemple, de A + B, la se-

(1) Trente années plus tard, Higgins voulut prouver que cette hypothèse, dont il n'avait fait qu'une application fort limitée, devait le faire considérer comme l'auteur de la découverte des proportions multiples.

conde de A + 2 B, la troisième de A + 3 B, etc. Dans son nouveau système de chimie, Dalton vient d'examiner les corps oxidés, et il indique le nombre d'atomes qu'il suppose y être contenus. Il paraît cependant que, dans ce travail, ce savant distingué s'est trop peu fondé sur l'expérience, et peut-être n'a-t-il pas agi avec assez de précaution en appliquant la nouvelle hypothèse au système de la chimie. Il m'a semblé que dans le petit nombre d'analyses qu'il a publiées, l'on pouvait quelquefois s'apercevoir du désir de l'opérateur d'obtenir un certain résultat; ce dont on ne peut trop se garder lorsqu'on cherche des preuves pour ou contre une théorie dont on est préoccupé. Néanmoins c'est à Dalton qu'est dû l'honneur de la découverte de cette partie des proportions chimiques que nous appelons *les proportions multiples*, qu'aucun de ses prédécesseurs n'avait observées. Elles font, pour ainsi dire, la base des proportions chimiques, mais elles n'en constituent point toute la théorie, et ne suffisent pas pour déterminer les phénomènes des proportions chimiques, tels que nous les avons observés, comme on le verra plus bas. En même temps que Dalton publiait son système, il l'enseignait publiquement en Angleterre, ce qui joint à un mémoire de M. Wollaston sur les proportions multiples de l'acide oxalique dans ses trois combinaisons avec la potasse, publié dans le journal de Nicholson, de novembre 1808, commença à fixer plus généralement l'attention des chimistes sur cette partie de la science.

Dans un travail sur l'eudiométrie, de Humboldt et Gay-Lussac trouvèrent, en 1806, qu'un volume de gaz oxigène combiné avec deux volumes de gaz hydrogène, produit l'eau. M. Gay-Lussac, continuant les recherches auxquelles cette observation avait donné lieu, découvrit quelque temps après que les corps gazéiformes en général, se combinent de telle manière, qu'une mesure de gaz absorbe 1, 1 $\frac{1}{2}$, 2, 3, etc., mesures d'un autre gaz; c'est-à-dire que les gaz se combinent ou à volumes égaux, ou que le volume de l'un est un multiple de ce-

lui de l'autre. Son *Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres*, est imprimé dans les *Mémoires d'Arcueil*, T. II, Paris, 1809. Si l'on substitue le nom d'*atome* à celui de *volume*, et qu'on se figure les corps à l'état solide, au lieu d'être à l'état gazeux, on trouve, dans la découverte de Gay-Lussac, une des preuves les plus directes en faveur de l'hypothèse de Dalton. Gay-Lussac se contenta d'avoir démontré les rapports dans lesquels se combinent les substances gazéiformes, combinaisons qui, suivant la statique de Berthollet, doivent toujours avoir lieu dans des proportions fixes; mais il ne fit point d'application plus générale de cette découverte.

Dalton, au lieu d'être satisfait de la confirmation dont les expériences de Gay-Lussac venaient de couronner ses travaux spéculatifs, voulut prouver que ce savant s'était mépris, et que les corps gazéiformes ne se combinent point à mesures égales. Cependant les expériences de Gay-Lussac ont été confirmées par celles d'autres chimistes, et l'on considère maintenant les résultats généraux qu'il en a tirés comme bien constatés. Ayant aussi examiné la précipitation des métaux les uns par les autres, il obtint les mêmes résultats que Bergmann et Richter.

Enfin, pour achever ce petit tableau historique des travaux relatifs aux proportions chimiques, je dois ajouter que, depuis l'année 1807, je me suis appliqué assidûment à les étudier. Les différens mémoires qui ont résulté de mes travaux sur cette matière, se trouvent dans l'ouvrage suédois intitulé : *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie* ou *Mémoires relatifs à la physique, à la chimie et à la minéralogie*, T. III, IV, V et VI, ainsi que dans les *Mémoires de l'Académie des sciences de Stockholm* pour l'année 1813.

Devant publier un Traité élémentaire de chimie, je parcourus, entre autres ouvrages que l'on ne lit pas généralement, les *Mémoires de Richter*, dont il a été parlé plus haut. Je fus frappé des lumières sur la com-

position des sels et sur la précipitation des métaux l'un par l'autre que j'y trouvai, et dont on n'avait encore tiré aucun fruit. Il résulte des recherches de Richter, qu'au moyen de bonnes analyses de quelques sels, on pourrait calculer avec précision la composition de tous les autres. J'en donnai un aperçu dans mon Traité élémentaire, T. I, p. 398 de la première édition de 1807, et je formai en même temps le projet d'analyser une série de sels, moyennant quoi il serait superflu d'examiner les autres. Il est évident que si l'on analyse tous les sels formés par un acide, par exemple, par l'acide sulfurique avec toutes les bases, et ceux formés par une base, par exemple, la baryte avec tous les acides, on aura les données nécessaires pour calculer la composition de tous les sels formés par une double décomposition, en conservant leur neutralité. Pendant l'exécution de ce projet, la composition des alcalis fut découverte par M. Davy. Je trouvai, ainsi que d'autres chimistes, que l'ammoniaque laissait sur le pôle négatif de la pile électrique, un corps jouissant des propriétés d'un métal, et j'en conclus que cet alcali devait être aussi considéré comme un oxide, dont la quantité d'oxigène, quoiqu'il fût impossible de la constater par une expérience directe, devait être calculée d'après les phénomènes de la précipitation des métaux, dont nous venons de parler. L'étude de ces phénomènes devait donc faire partie de mes expériences; et lorsque j'eus connaissance des idées de Dalton sur les proportions multiples, je trouvai dans le nombre des analyses, dont j'avais déjà les résultats, une telle confirmation de cette théorie, que je ne pus m'empêcher d'examiner lesdits phénomènes; et ce fut ainsi que le plan de mon travail sur une partie d'abord très-limitée des proportions chimiques, s'agrandit de plus en plus, et embrassa finalement les proportions dans toute leur étendue, dont j'étais loin de me faire une juste idée en commençant mes expériences. Elles donnèrent d'abord des résultats bien différens de ceux auxquels je croyais devoir m'attendre. A force de les répéter et d'y employer des mé-

thodes variées, je m'aperçus des fautes commises. Eclairé par l'expérience de mes propres erreurs, et à l'aide de meilleurs procédés, je parvins à trouver une grande correspondance entre le résultat des analyses et les calculs de la théorie. La comparaison de ces résultats développa successivement de nouvelles vues, qui demandaient à être vérifiées, en sorte que le travail augmenta d'étendue et peut-être aussi d'importance.

II. *Coup-d'œil sur la théorie des proportions chimiques et de leur cause.*

Toute théorie n'est qu'une manière de se représenter l'intérieur des phénomènes. Elle est admissible et suffisante tant qu'elle peut expliquer les faits connus. Elle peut cependant être inexacte, quoique, dans un certain période du développement de la science, elle lui serve tout aussi bien qu'une théorie vraie. Les expériences augmentent en nombre, on découvre des faits qui ne peuvent plus se concilier avec la théorie, on est obligé de chercher une autre explication applicable également à ces nouveaux faits, et c'est ainsi que, de siècles en siècles, on changera probablement les modes de se représenter les phénomènes dans les sciences, sans peut-être jamais trouver les véritables; mais quand même il serait impossible d'atteindre à ce but de nos travaux, il ne faudrait pas moins s'efforcer d'en approcher.

Dans l'incertitude inséparable de toute spéculation purement théorique, il arrive quelquefois que deux explications différentes peuvent également avoir lieu : il devient alors nécessaire de les étudier toutes deux, et bien que notre incertitude en augmente, elle ne diminuera pas nos efforts pour trouver la vérité, parce que le véritable savant, celui qui s'applique plutôt à connaître ce qui est qu'à croire, étudie les probabilités, et ne donne la préférence à aucune opinion, tant qu'elle n'est pas fondée sur des preuves décisives.

En traitant les sciences, il nous faut toujours une

théorie pour ranger nos idées dans un certain ordre, sans lequel les détails seraient trop difficiles à retenir. Nous avons une théorie quand elle explique tous les faits connus. Lorsqu'elle est généralement adoptée, il est souvent très-utile pour la science que l'on puisse prouver que les phénomènes admettent encore une autre explication; mais il ne s'ensuit pas que la première doive être considérée comme inexacte, et c'est toujours une innovation blâmable que de changer une manière d'expliquer déja adoptée pour une nouvelle, dont la justesse n'est point fondée sur de plus grandes probabilités. Il est donc indispensable de prouver d'abord que celle qui est généralement établie est inexacte, et qu'il en faut une autre. Quant à celle qu'on lui substitue, on ne peut prouver autre chose, sinon qu'elle convient mieux aux faits connus à cette époque.

Les découvertes sur les proportions chimiques et sur l'influence exercée par l'électricité sur les affinités chimiques, réclament un changement dans la manière actuelle d'expliquer les phénomènes; ce qui doit justifier une tentative faite pour en trouver une nouvelle, qui s'accorde mieux avec les faits.

Après s'être convaincu que les élémens, surtout dans la nature inorganique, se combinent dans certaines proportions simples et déterminées, entre lesquelles il n'y a point de degrés intermédiaires, il faut tâcher de se faire une idée de la cause de ce phénomène remarquable.

La philosophie spéculative de certaines écoles allemandes ayant commencé à s'étendre aux théories des sciences exactes, créa, non sans un certain pressentiment de la vérité, un nouveau système que l'on appela *dynamique*, parce qu'il établit que la matière est le résultat de la tendance en sens opposé de deux forces, dont l'une est contractive et l'autre expansive, et dont la première, si elle parvenait à subjuguer l'autre totalement, réduirait la matière de l'univers entier à un point mathématique. Cette théorie suppose que les élé-

mens, au moment de leur combinaison chimique, se pénètrent mutuellement, et que la neutralisation de leurs propriétés chimiques, qui est le plus souvent le résultat de cette réunion, consiste dans cette pénétration mutuelle. C'est justement à cause de cette manière d'envisager la combinaison chimique, que les phénomènes des proportions déterminées n'ont jamais été si imprévus pour la philosophie, qu'à l'époque où l'on commença à les apercevoir et à les vérifier : ils seraient même restés à jamais inconnus sous l'empire de cette philosophie, et surtout par la direction qu'elle a prise dans ces trois derniers lustres; mais moins on les prévoyait, et plus ils devaient nécessairement conduire à des manières de voir et d'expliquer les faits chimiques bien différentes de celles données par la philosophie dynamique : c'est ce qui est arrivé.

Si, n'ayant pas l'esprit préoccupé des doctrines d'une école philosophique quelconque, nous tâchons de nous faire une idée de la cause des proportions chimiques, celle qui se présente à nous comme la plus vraisemblable et la plus conforme à notre expérience générale, c'est que les corps sont composés de particules qui, pour être toujours d'une même grandeur et d'un même poids, doivent être mécaniquement indivisibles, et qui s'unissent de telle manière qu'une particule d'un élément se combine avec 1, 2, 3 particules, etc., d'un autre. Cette idée, si simple et si aisée à concevoir, explique tous les phénomènes des proportions chimiques, ceux particulièrement qu'on appelle *les proportions multiples*. Cependant cette manière d'envisager les phénomènes a été sujette à des objections qui dérivent en partie de ce que, par l'effet de leurs études philosophiques, beaucoup de naturalistes sont préoccupés d'une divisibilité à l'infini de la matière, et qu'ils rejettent par conséquent, sans examen, les idées atomiques comme absurdes; mais ces difficultés ne sont que temporaires; car les objections qui naissent de ce qu'on est convaincu, par habitude, de la vérité de certaines idées philosophiques, perdent

de leur force, à mesure qu'elles sont combattues par l'expérience.

Nous l'avouons sans peine : l'opinion des anciens physiciens, que les corps sont composés d'atomes indivisibles, a souvent été accompagnée de fictions absurdes sur la nature de ces atomes; mais un raisonnement plus sain les a depuis long-temps rejetées. La divisibilité infinie de la matière a été l'objet de discussions modernes très-savantes et ingénieuses, sans que jamais rien ait pu être décidé à cet égard par la voie de l'expérience; et comme cette divisibilité se trouve hors des limites des preuves positives, on se contenta de la considérer comme aussi réelle qu'elle est possible et vraisemblable en idée. Mais, malgré la grande influence qu'une décision de cette question devrait avoir sur ce que nous allons examiner, nous sommes obligés de la laisser de côté, vu qu'ici des spéculations métaphysiques ne suffisent pas : nous considérerons donc comme probable, que la division mécanique de la matière a une certaine limite qu'elle ne dépasse point, comme il en existe une pour la division chimique. Les corps, étant formés d'élémens indécomposables, doivent l'être de particules dont la grandeur ne se laisse plus ultérieurement diviser, et qu'on peut appeler *particules*, *atomes*, *molécules*, *équivalens chimiques*, etc. Je choisirai de préférence la dénomination d'*atome*, parce que, mieux qu'aucune autre, elle exprime notre idée. Nous supposons donc que lorsqu'un corps a été divisé jusqu'à un certain point, on obtient des particules dont la continuité ne peut être détruite par aucune force mécanique, c'est-à-dire dont la continuité dépend d'une force supérieure à toutes celles qui peuvent produire une division mécanique. Ces particules, nous les appelons atomes. Leur grandeur échappe à nos sens, et la matière continue à être divisible jusqu'à ce que chaque particule cesse d'être appréciable; mais là aussi cesse notre pouvoir de rien déterminer sur sa forme. Cependant, toutes les probabilités bien considérées, nous avons tout sujet de nous

représenter les corps élémentaires sous une forme sphérique, parce que c'est celle que la matière affecte, lorsqu'elle n'est pas soumise à l'influence de forces étrangères.

D'un autre côté, nous devons nous figurer les atomes des corps composés sous une forme déterminée, autre que la sphérique, et entièrement dépendante du nombre des atomes élémentaires et de leur placement réciproque. Il se peut que les atomes des divers corps élémentaires diffèrent de grandeur; il se peut aussi qu'ils soient égaux. La grandeur des atomes composés doit être, au contraire, très-différente, à raison du nombre d'atomes élémentaires dont ils sont composés, puisqu'il est évident que l'atome composé de $A+2B$ doit occuper un plus grand espace que celui de $A+B$.

Au reste, plus l'imagination se donne un libre cours pour bâtir ses théories sans consulter l'expérience, et moins elles méritent de confiance. Il faut bien se garder de les étendre au-delà de ce qui est nécessaire pour l'explication des phénomènes; c'est pourquoi nous ne poursuivrons pas plus loin de ce côté nos recherches hypothétiques.

L'idée d'atomes repousse celle d'une pénétration mutuelle des corps. Dans la manière de nous représenter les atomes, que nous appellerons la *théorie corpusculaire*, l'union consiste dans la juxta-position des atomes, laquelle dépend d'une force qui, entre des atomes hétérogènes, produit la combinaison chimique, et, entre les atomes homogènes, la cohésion mécanique. Nous reviendrons plus bas à nos conjectures sur la nature de cette force. Lorsque des atomes de deux corps différens sont combinés, il en résulte un atome composé, où nous supposons que la force qui produit la combinaison surpasse infiniment l'effet de toutes les circonstances qui peuvent tendre à séparer mécaniquement les atomes unis. Cet atome composé doit être considéré comme aussi indivisible par des forces mécaniques que l'atome élémentaire.

Ces atomes composés se combinent avec d'autres atomes composés, d'où il résulte des atomes plus composés encore. Lorsque ceux-ci se combinent avec d'autres, ils produisent des atomes d'une composition encore plus compliquée. Il est essentiel de distinguer ces divers atomes. Nous les diviserons en atomes du premier, du second, du troisième ordre, etc. Ceux du premier ordre sont composés d'atomes simples élémentaires; ils sont de deux espèces, *organiques* et *inorganiques*. Ceux-ci ne contiennent jamais que deux élémens; les autres en contiennent toujours au moins trois. Les atomes composés du second ordre, naissent des atomes composés du premier ordre; les atomes du troisième, de ceux du second, etc. Par exemple, l'acide sulfurique, la potasse, l'alumine et l'eau, sont tous des *atomes composés du premier ordre*, parce qu'ils ne contiennent que le radical et l'oxigène; le sulfate potassique et le sulfate aluminique sont des *atomes composés du second ordre;* l'alun sec, qui est une combinaison de ces deux derniers sels, offre un exemple d'un atome du *troisième ordre;* et enfin, l'alun cristallisé, contenant plusieurs atomes d'eau, combinés avec un atome de sulfate double, peut être cité comme un exemple d'*atomes composés du quatrième ordre*. On ne sait pas encore jusqu'à quel nombre les ordres peuvent s'élever. L'affinité, entre les atomes composés, décroît d'une manière bien rapide, à mesure que le nombre des ordres augmente, et le degré d'affinité qui existe encore dans les atomes du troisième ordre, est le plus souvent trop faible pour pouvoir être aperçu dans les opérations promptes et troublées de nos laboratoires. Cette affinité ne se manifeste pour l'ordinaire que dans les combinaisons qui se sont formées pendant que le globe passait lentement et tranquillement à l'état solide, c'est-à-dire dans les minéraux. Pour bien connaître leur nature, il serait important de savoir jusqu'où peut aller la combinaison des atomes composés, et quel est le dernier ordre. Quant aux atomes composés organiques, on ignore également en combien d'or-

dres différens ils peuvent se combiner, soit entre eux, soit avec des atomes composés inorganiques.

Quand même il serait suffisamment prouvé que les corps, conformément à ce que nous venons de dire, sont composés d'atomes indivisibles, il ne s'ensuivrait pas que les phénomènes des proportions chimiques, surtout ceux que nous avons observés dans la nature inorganique, doivent nécessairement avoir lieu. Il faut encore l'existence de certaines lois qui règlent les combinaisons des atomes et qui leur assignent de certaines limites, car il est évident que si un nombre indéterminé d'atomes d'un élément, pouvait se combiner avec un nombre également indéterminé d'atomes d'un autre élément, il y aurait un nombre infini de combinaisons entre lesquelles la différence de la quantité relative des principes constituans, serait le plus souvent trop petite pour être appréciable, même dans nos expériences les plus exactes. C'est donc principalement de ces lois que dépendent les proportions chimiques.

Nous allons parcourir maintenant les proportions dans lesquelles les atomes simples et composés se réunissent dans la nature inorganique, en prenant toujours l'expérience pour guide.

A. *Proportions dans lesquelles se combinent les atomes des corps simples.*

1° *Un atome d'un élément se combine avec un, deux, trois, etc., atomes d'un autre élément.* Nous ne savons pas encore quel est le plus grand nombre d'atomes d'un élément avec lequel un atome d'un autre élément peut se combiner. Si nous partons de l'idée que nous pouvons nous faire d'atomes sphériques, nous sommes obligés de reconnaître qu'une sphère ne peut être mise en contact qu'avec douze autres sphères de la même grandeur, qui l'enveloppent alors de tous côtés. Si nous considérons les combinaisons de l'oxigène et du soufre, qui sont les mieux connues, nous ne trouvons point de degrés de

combinaisons plus élevés que celles qui renferment un atome de radical sur quatre atomes d'oxigène ou de soufre; cette proportion même est déja rare. Le premier degré de sulfuration de l'arsenic et le degré le plus élevé, le premier degré de sulfuration du fer et quelques autres combinaisons, paraissent indiquer qu'il existe des multiples plus élevés encore; mais toutes les combinaisons dans lesquelles un atome d'un élément est combiné avec plus de quatre atomes de l'autre élément, sont très-rares dans la nature inorganique, et s'éloignent des proportions ordinaires.

Dans ces combinaisons, le métal électropositif est ordinairement l'unité, et on y trouve plusieurs multiples du métal électronégatif. Cependant cette règle est loin d'être générale; car nous possédons, par exemple, des combinaisons d'un atome de soufre avec huit atomes de fer (soussulfure de fer, page 257 du 3e vol.), et d'un atome de soufre avec douze atomes d'arsenic (soussulfure d'arsenic, page 438 du 2e vol.), dans lesquels le soufre joue le rôle d'élément électronégatif.

Après les premières recherches sur les proportions chimiques dans la nature inorganique, on était d'abord tenté d'admettre, comme caractère exclusif du mode de combinaisons inorganiques, que dans ces combinaisons, un seul atome d'un élément se combinait avec un ou plusieurs atomes de l'autre élément. Mais l'expérience a appris plus tard qu'il n'en est pas ainsi; néanmoins le nombre des modes de combinaison est très-limité, et tout ce qu'on peut ajouter à la loi précédemment émise, se borne à ceci:

2. *Deux atomes d'un élément se combinent avec* 3, 5 *ou* 7 *atomes d'un autre élément.* Dans ce cas c'est ordinairement l'élément électropositif qui entre pour deux atomes, et l'élément électronégatif qui entre pour trois, cinq ou sept atomes dans la combinaison.

Ici se présente une question très-intéressante, que nous ne pouvons pas encore résoudre avec certitude, mais qu'il est important d'énoncer: *Existe-t-il des élé-*

mens composés, formés de deux atomes d'un élément et de deux atomes de l'autre, ou de deux atomes d'un élément, et de quatre ou six de l'autre, qui ne peuvent résulter des nombres plus petits d'un atome avec un, d'un atome avec deux, et d'un atome avec trois?

L'*eau* est composée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxigène; en se combinant avec ~~un~~ atome d'oxigène, elle donne naissance au suroxide hydrique. Se forme-t-il dans ce cas deux atomes de suroxide hydrique, composés d'un atome de chaque élément, ou seulement un atome composé de deux atomes de chaque élément?

L'*ammoniaque* est composée, en poids, d'un atome de nitrogène et de trois atomes d'hydrogène, ce qui équivaut, comme nous le verrons plus bas, à un volume de nitrogène, et trois volumes d'hydrogène condensés, de quatre volumes à deux (voyez page 330 du 2e vol.), en sorte que l'ammoniaque renferme une fois et demie son volume de gaz hydrogène. Si nous comparons les quantités d'ammoniaque qui se combinent avec une quantité d'acide, par exemple, d'acide sulfurique ou d'acide carbonique, correspondante au poids d'un atome, ou, en peu de mots, la quantité d'ammoniaque qui forme des sels neutres en s'unissant aux acides, avec son poids atomique, nous trouvons qu'elle renferme deux atomes de nitrogène, et six atomes d'hydrogène, de même que la quantité d'acide nitrique, requise pour neutraliser le poids atomique des bases, contient deux atomes de nitrogène, et cinq atomes d'oxigène. Ne pourrait-on pas admettre qu'un atome d'ammoniaque est formé de deux atomes de nitrogène et de six atomes d'hydrogène; et cette opinion ne serait-elle pas aussi fondée que celle qui consiste à regarder l'acide nitrique comme résultant de deux atomes de nitrogène et de cinq atomes d'oxigène, et qui est à l'abri de toute objection?

Oxides de l'antimoine. L'antimoine forme avec l'oxigène trois combinaisons, dans lesquelles l'oxigène est

comme 3, 4 et 5, et qui sont probablement composées, d'après ce que je dirai plus bas, de 2 atomes de radical, avec 3, 4 et 5 atomes d'oxigène. La combinaison intermédiaire, l'acide antimonieux, est composée d'un atome d'antimoine et de deux atomes d'oxigène, ou de deux atomes du premier et de quatre du second. La dernière manière de voir se trouve appuyée par la capacité de saturation de l'acide antimonieux, qui est égale au quart de l'oxigène de l'acide, tandis que celle de l'acide antimonique est égale au cinquième de son oxigène.

Mais en voilà assez pour faire voir que, dans la nature, la construction des atomes composés n'a peut-être pas ce degré de simplicité à laquelle on peut la réduire, par un calcul fondé sur la comparaison des poids relatifs des corps combinés.

L'expérience n'a pas encore démontré si, lorsque les atomes élémentaires se combinent pour former des atomes composés du premier ordre, la combinaison peut s'effectuer dans la nature inorganique, dans d'autres proportions que celles citées, d'un atome d'un élément avec 1, 2, 3, etc. atomes de l'autre élément, ou de 2 atomes d'un élément avec 3, 5 et 7 atomes de l'autre. Mais plus le nombre d'atomes augmente, et plus les nombres atomiques de chaque élément se rapprochent les uns des autres, plus aussi on s'éloigne des proportions déterminées qui caractérisent les combinaisons binaires de la nature inorganique, de manière qu'on arrive à la fin aux rapports que nous trouvons dans la nature organique.

B. *Proportions dans lesquelles se combinent les atomes composés.*

Quand des atomes composés du premier ordre se combinent entre eux, de manière à donner naissance à un atome du second ordre, ils suivent les mêmes lois que les atomes simples, avec certaines restrictions qui

les empêchent de se combiner dans un aussi grand nombre de proportions qu'ils le pourraient sans elles. Ces restrictions dépendent de ce que les atomes composés, qui s'unissent les uns aux autres, ont le même élément électronégatif, ou, plus rarement, le même élément électropositif, et de ce que *les proportions dans lesquelles ces atomes se combinent, sont déterminées par l'élément électronégatif, en sorte que la quantité de l'élément commun dans l'un, est à la quantité du même élément dans l'autre, dans un des rapports suivans :*

1. *Comme* 1 *est à* 1, 2, 3, 4, 5, 6, etc. *c'est-à-dire un multiple par un nombre entier de l'autre.*

Ce rapport est celui qui se présente le plus souvent et dans plus de $\frac{9}{10}$ des cas connus. Pour faire voir, par un exemple, de quelle manière l'élément commun, qui est ordinairement le corps le plus électronégatif de la combinaison, détermine le nombre des atomes composés qui se combinent, je rappellerai ici les changemens dans l'état de neutralité, qui se manifestent quand un sel neutre en *eux* absorbe l'oxigène de l'air.

2. *Comme* 3 *est à* 2, *ou, quoique rarement, comme* 3 *est à* 4.

Le premier de ces rapports (3:2) se présente quand des acides à un degré inférieur d'acidification, composés de 2 atomes de radical et de 3 atomes d'oxigène, s'unissent aux bases. Dans quelques cas rares et exceptionnels, on trouve ce même rapport dans les combinaisons des bases avec des acides, qui contiennent un atome de radical sur 3 atomes d'oxigène. Le dernier rapport, au contraire (3:4), se présente quand un acide à un degré inférieur d'acidification est sursaturé de base. Jusqu'à présent on connaît un seul exemple de ce genre, le nitrite quadriplombique (page 285 de ce volume).

3. *Comme* 5 *est à* 2, 3, 4, $4\frac{1}{2}$ et 6.

Ces rapports constituent les sels neutres et les sels basiques à différens degrés de saturation, qui proviennent des combinaisons de bases et d'acides, contenant

2 atomes de radical et 5 atomes d'oxigene, ou des combinaisons de sulfobases avec des sulfides qui renferment 5 atomes de soufre.

Si, d'un côté, ces rapports déterminés, entre les quantités de l'élément commun, ordinairement électronégatif, des corps combinés, empêchent que des atomes composés se combinent en certaines proportions simples, que, par exemple, un atome d'acide sulfurique se combine avec 2 atomes d'oxide ferreux ; il en résulte, d'un autre côté, que les atomes composés se combinent, pour suivre le rapport exprimé, dans un nombre relatif qui n'est pas encore connu parmi les combinaisons des atomes simples, savoir, dans le rapport de 3 atomes de l'un avec 4 atomes de l'autre. Cependant ce rapport est rare, il se présente, la plupart du temps, dans le règne minéral, dans les cas où, pendant la solidification lente de la masse terrestre, des affinités faibles ont pu agir librement ; tandis que ces mêmes affinités seraient trop faibles pour pouvoir se manifester pendant la marche tumultueuse des expériences de laboratoire.

A cette occasion, je dois citer un rapport de combinaison qui est unique dans le règne inorganique, c'est celui de la chaux à l'acide phosphorique dans le phosphate calcique qu'on trouve dans les os des animaux et dans les cendres des plantes. Ce sel est composé de 8 atomes de chaux et de trois atomes d'acide phosphorique, et il est plus facile de le préparer dans les laboratoires que le soussel ordinaire, qui se compose de 3 atomes de chaux et de 2 atomes d'acide phosphorique. En décrivant les propriétés du phosphate des os, j'ai dit que cette composition pourrait être relative aux fonctions que ce sel doit remplir dans la nature organique. Ce que j'ai dit des atomes composés du premier ordre se rapporte, en tous points, aux cas où des atomes composés du second ordre se combinent entre eux pour donner naissance à des atomes composés du troisième ordre. Je citerai pour preuve les combinaisons suivantes :

1° Dans une combinaison de deux atomes du second

ordre, auxquels l'élément électro-négatif est commun, comme, par exemple, lorsque deux sels du même acide, mais à différentes bases, se combinent, le nombre des atomes d'oxigène dans l'une des bases est un multiple par 1, 1 $\frac{1}{2}$, 2, 3, 4, etc. du même nombre dans l'autre, et, par conséquent, l'acide dans l'un des sels est un multiple par un nombre entier de l'acide dans l'autre. Dans l'alun et dans le feld-spath, le nombre des atomes d'oxigène de l'alumine est le triple de celui des atomes d'oxigène de la potasse; et de même la quantité d'acide sulfurique et d'acide silicique combinée avec l'alumine, est le triple de celle qui est combinée avec la potasse. Dans le tartrate potassico-sodique, les deux alcalis contiennent le même nombre d'atomes d'oxigène, et sont, par conséquent, combinés avec le même nombre d'atomes d'acide tartrique.

2° Dans des combinaisons d'atomes composés du second ordre, où l'élément électro-positif est commun, par exemple, dans les combinaisons de deux sels de même base avec des acides différens, le nombre des atomes d'oxigène dans la partie du corps électro-positif, c'est-à-dire de la base qui est combinée avec l'un des acides, est un multiple par un nombre entier du même nombre dans l'autre portion de la base qui est combinée avec l'autre acide; ou bien, le nombre des atomes d'oxigène dans l'un des atomes composés du second ordre (c'est-à-dire l'oxigène de l'acide ajouté à celui de la base dans l'un des deux sels combinés) est un multiple par un nombre entier du nombre des atomes d'oxigène dans l'autre. Cette espèce de combinaison est assez rare; nous en avons cependant des exemples dans le datholite, qui est une combinaison de borate et de silicate calciques, la chaux est partagée également entre l'acide borique et l'acide silicique. Dans le cuivre carbonaté bleu et dans la magnesia alba, la base est partagée entre l'acide carbonique et l'eau, de telle manière que, dans la première de ces combinaisons, l'acide en prend deux fois, et dans la seconde, trois fois autant que l'eau. Dans la

topaze, combinaison de fluorure aluminique basique avec un silicate aluminique, l'oxigène du fluorure basique est un tiers de celui du silicate.

Nous venons de parcourir les lois, découvertes jusqu'ici, suivant lesquelles les combinaisons des atomes tant simples que composés, sont limitées dans la nature inorganique, et c'est dans la connaissance de ces lois que consiste la théorie des proportions chimiques. Pour découvrir s'il y a d'autres modifications de ces lois que celles que nous venons de rapporter, il nous faut une expérience plus étendue que celle que nous possédons.

Nous ignorons la cause des limites assignées aux combinaisons des atomes entre eux, et nous ne pouvons même former à ce sujet aucune conjecture admissible. Peut-être à l'avenir cette matière sera-t-elle éclaircie par l'étude de la forme géométrique des atomes composés.

Si nous admettons que les atomes des différens élémens sont des sphères de même grandeur (page 538), il faut qu'un même nombre de ces atomes, rangés entre eux de la même manière, forment un composé qui ait toujours la même figure solide, c'est-à-dire la même forme cristalline. Mitscherlich est parti d'une semblable spéculation, et a prouvé qu'elle s'accorde avec l'expérience. Les premiers essais de ce chimiste distingué étaient relatifs aux arséniates et aux phosphates; il fit voir que ces sels prennent la même forme cristalline, dès qu'ils sont au même degré de saturation, et qu'ils contiennent le même nombre d'atomes d'eau. Jusqu'alors, on croyait généralement, qu'à peu d'exceptions près, la forme cristalline variait nécessairement avec les élémens; mais Mitscherlich a trouvé, à l'appui de son opinion, un si grand nombre d'exemples, qu'on pourra bientôt admettre comme une loi générale, *qu'un même nombre d'atomes, assemblés de la même manière, produit la même forme cristalline, quelle que soit la différence des élémens.* Certes, cette découverte est une des plus belles, des plus riches en conséquences que nous offre la chi-

mie moderne. Les combinaisons de différens élémens, qui prennent la même forme cristalline, reçoivent le nom commun de *corps isomorphes* (tiré de ισος égal, et μορφη forme) (1).

Comme conséquence inverse de ce qui précède, on peut émettre l'opinion qu'un même nombre d'atomes sphériques, de même grandeur, doit produire des figures, c'est-à-dire des formes cristallines différentes, quand ces atomes sont rangés entre eux d'une manière différente. L'expérience paraît encore favorable à ce théorème; elle semble même démontrer que la différence dans les formes est accompagnée d'une modification dans les propriétés chimiques. Du moins il n'est pas possible d'expliquer autrement ce fait paradoxal, que des corps de même composition et de même capacité de saturation peuvent posséder des propriétés et des formes cristallines différentes. Les corps suivans nous offrent des exemples de ce genre. Les modifications de l'acide phosphorique (calciné et non calciné), l'acide fulminique et l'acide cyaneux, les deux modifications de l'oxide stannique, et, ainsi que je le montrerai par la suite, les deux modifications de l'acide tartrique. Nul doute que, sous peu, le nombre de ces exemples s'accroîtra beaucoup. Les corps qui, ayant la même composition et la même capacité de saturation, jouissent de propriétés différentes, peuvent être appelés *corps isomériques* (nom tiré du mot grec ισομερης, qui se compose des mêmes parties.)

Mais il paraît exister encore une autre espèce d'identité de composition, avec différence dans les propriétés chimiques; cependant dans les cas où elle se présente, la capacité de saturation se trouve aussi changée, c'est-à-dire, doublée, triplée, etc., et conséquemment le nombre absolu des atomes simples n'est plus le même. Ainsi,

---

(1) J'ai déja annoncé que la doctrine des corps isomorphes et celle des formes cristallines, en général, seront exposées dans un article particulier composé par Mitscherlich, et qui paraîtra dans le dernier volume de cet ouvrage.

d'après Faraday, 1 atome de carbone et 2 atomes d'hydrogène forment une combinaison particulière (le gaz oléfiant), et 2 atomes de carbone unis à 4 atomes d'hydrogène, donnent naissance à une combinaison différente de la première, et dont la pesanteur spécifique, à l'état de gaz, est double de celle du gaz oléfiant. En parlant (dans le 6e volume) des produits de la distillation des matières végétales, je décrirai les combinaisons dont je me borne ici à indiquer l'existence.

Combinaison des gaz; théorie des volumes.

L'expérience a démontré que, de même que les élémens se combinent dans des proportions fixes et multiples, relativement à leur poids, ils se combinent aussi d'une manière analogue, relativement à leur volume, lorsqu'ils sont à l'état de gaz; en sorte qu'un volume d'un élément se combine, ou avec un volume égal au sien, ou avec 2, 3, 4 et plus de fois son volume d'un autre élément à l'état de gaz. En comparant ensemble les phénomènes connus des combinaisons de substances gazeuses, nous découvrons les mêmes lois de proportions fixes, que celles que nous venons de déduire de leurs proportions en poids; ce qui donne lieu à une manière de se représenter les corps, qui doivent se combiner, sous des volumes relatifs à l'état de gaz. Je l'appellerai *Théorie des volumes* pour la distinguer de la théorie corpusculaire, où les corps sont représentés à l'état d'atomes solides. Les degrés de combinaisons sont absolument les mêmes dans ces deux théories; et ce qui dans l'une est nommé atome, est dans l'autre appelé volume.

Plusieurs savans ont élevé des doutes sur l'identité des atomes et des volumes; mais comme les deux théories ne sont que des manières de se représenter les élémens qui se combinent, afin de mieux comprendre les phénomènes, et que l'on n'a pas la prétention d'expliquer ce qui se passe réellement dans la nature; elles sont bonnes si elles donnent les plus simples explications.

Or, ce ne serait point là le mérite de celle, où l'on considérerait l'atome et le volume comme des fractions l'un de l'autre. On a, par exemple, admis que l'eau est composée d'un atome d'oxigène et d'un atome d'hydrogène; mais comme elle contient deux volumes de ce dernier gaz sur un volume du premier, on en a conclu que, dans l'hydrogène et les substances combustibles en général le volume n'a que la moitié du poids de l'atome; tandis que, dans l'oxigène, le volume et l'atome ont le même poids. Ceci n'étant qu'une supposition gratuite, dont la justesse n'est pas même susceptible d'examen, il me paraît plus simple et plus conforme à la vraisemblance, d'admettre le même rapport de poids entre le volume et l'atome dans les corps combustibles que dans l'oxigène, puisque rien ne fait soupçonner qu'il y ait entre eux une différence. En considérant l'eau comme composée de deux atomes de radical et d'un atome d'oxigène, la théorie corpusculaire et celle des volumes s'identifient, en sorte que leur différence ne consiste que dans l'état d'agrégation où elles représentent les corps.

Bien qu'il paraisse, au premier abord, que la théorie des volumes doive être plus facile à prouver par des faits, ils sont cependant si rares que, d'un très-petit nombre, l'on est obligé d'inférer tous les autres. Nous ne connaissons encore que quatre substances élémentaires dont nous puissions mesurer le volume à l'état de gaz : c'est l'hydrogène, l'oxigène, le nitrogène et le chlore. Le volume d'autres substances peut être mesuré d'une manière indirecte, comme, par exemple, celui du carbone. Le gaz oxigène, en se combinant avec le carbone pour former le gaz oxide carbonique, double son volume; d'où nous concluons que le volume ajouté est celui du carbone. Cependant nous verrons plus bas que cette conclusion pourrait n'être pas juste. Les volumes de la plupart des gaz ne peuvent donc pas être mesurés par des moyens directs; il faut les calculer d'une manière hypothétique, d'après les poids des combinaisons de ces corps avec l'oxigène, dont le volume nous

sert de point de comparaison et de mesure pour tous les autres corps.

Les lois des combinaisons gazéiformes doivent nécessairement être les mêmes que celles des combinaisons de substances solides ou liquides, c'est-à-dire que, dans des volumes composés du premier ordre, un volume d'un élément doit être combiné avec 1, 2, 3, etc. volumes d'un autre élément. On y rencontre cependant les mêmes rapports de 2 volumes avec 3 et avec 5, dont nous avons fait mention en parlant de la théorie atomique : les combinaisons de l'oxigène avec le chlore et le nitrogène nous fournissent des exemples bien connus de ces rapports.

Dans les combinaisons des volumes composés du second ordre, il peut y avoir des exceptions de la règle relative au rapport des volumes; elles dérivent de ce qu'une partie des corps élémentaires conservent le même volume après leur combinaison, et que d'autres se condensent au point de faire disparaître la moitié ou même la totalité de leur volume. Par conséquent, un volume composé se combine quelquefois avec, par exemple, $\frac{2}{3}$ ou $\frac{3}{4}$ de son volume, d'un autre gaz composé; mais cette exception n'est qu'apparente, et elle n'existe plus dès qu'on rétablit ces élémens dans leurs volumes primitifs.

La théorie corpusculaire a sur celle des volumes l'avantage d'être plus étendue. Une grande partie des combinaisons inorganiques, et la plupart des substances organiques, ne peuvent passer à l'état de gaz; elles se décomposent au-dessous de la température nécessaire pour les gazéifier. C'est pourquoi la théorie des volumes se borne principalement aux corps inorganiques composés du premier ordre, mais c'est à la théorie corpusculaire à expliquer ce que c'est qu'un gaz, et cette définition servira de passage à l'autre théorie.

La théorie corpusculaire représente les gaz comme composés d'atomes solides, qui, par une cause que l'on ne peut encore expliquer d'une manière satisfaisante, se repoussent et cherchent à s'éloigner mutuellement le

plus possible. Nous attribuons ce phénomène au calorique (dont la nature nous est si peu connue, et qui, quand il est latent, échappe à nos sens), d'autant plus que la force expansive des gaz est augmentée par une addition de calorique libre. Je renvoie à cet égard à l'article *Calorique* (pag. 85, t. I). Les phénomènes des proportions chimiques paraissent prouver que chaque gaz d'un corps simple contient, dans le même volume, mesuré à la même température et à la même pression, un nombre égal d'atomes; puisque, dans le cas opposé, la théorie corpusculaire et celle des volumes ne pourraient pas marcher de front, et conduiraient au contraire à des résultats différens.

Dans les gaz des corps composés, le nombre des atomes élémentaires est égal ou supérieur à celui des atomes élémentaires dans les gaz simples; mais le nombre des atomes composés est toujours inférieur à celui de ces derniers. Il est probable que c'est par l'effet de cette circonstance que quelques substances gazéiformes diminuent de volume au moment de la combinaison chimique, puisque la force répulsive d'un ou de tous les élémens est diminuée, par la juxtaposition de l'atome d'un autre élément, au point de devenir une fraction de ce qu'elle était dans l'origine. Peut-être parviendrons-nous un jour à prévoir quand une condensation doit avoir lieu, ainsi que son degré. D'après le peu d'expérience que nous avons jusqu'ici, il paraît que lorsque deux élémens gazeux se combinent à volumes égaux, il n'y a point de condensation, du moins dans la plupart des cas, mais que lorsque deux volumes d'un élément se combinent avec un volume d'un autre, il y a une condensation égale à un volume, en sorte que les trois volumes n'en font que deux après la combinaison chimique, etc. Je dis que cela *paraît ainsi*, parce que ce phénomène n'a pas encore été assez examiné pour qu'on puisse rien prononcer là-dessus avec quelque degré de certitude.

Au reste, il est évident que dans un gaz composé de

deux élémens, où il n'y a point eu condensation, le nombre des atomes composés est la moitié de celui des atomes simples dans le même volume, avant la combinaison. Il en est de même dans un gaz composé de deux volumes d'un élément et d'un volume d'un autre, où il y a eu condensation d'un volume; car, dans ce gaz, les atomes solides, composés de trois atomes élémentaires, remplissent un espace occupé auparavant par un nombre double d'atomes élémentaires. C'est pourquoi, dans les gaz composés, la distance entre les atomes est devenue plus grande que dans les gaz simples; mais il est aussi à présumer que la force répulsive doit augmenter avec le volume de l'atome composé. Il paraît que, dans ce cas, la force répulsive est influencée par la forme géométrique de l'atome composé, comme si la condensation devait augmenter à mesure qu'une plus grande partie de la surface des atomes élémentaires est cachée dans l'intérieur de l'atome composé, et privée par là d'exercer une partie correspondante de sa force répulsive sur les autres atomes. Il serait d'ailleurs difficile de concevoir pourquoi la condensation des substances gazeuses, lors de leur combinaison, est toujours une fraction des plus simples de leur volume primitif, comme l'expérience nous le prouve (1).

Ayant tracé la première esquisse de l'examen, fait sous un point de vue mécanique, de la cause des proportions chimiques, nous passerons à l'étude des forces d'où dépendent les combinaisons mutuelles des élémens; et comme la combustion est celle qui a

---

(1) Il est souvent assez intéressant d'examiner le nombre relatif d'atomes composés qu'un gaz composé doit contenir, d'après ces aperçus hypothétiques. On trouve alors que quand deux corps gazeux simples se combinent, le nombre des atomes composés est d'abord réduit à la moitié de celui des atomes élémentaires dans le même volume; mais, à mesure que des atomes simples y sont ajoutés, et que, par conséquent, les atomes composés augmentent de volume, ils se repoussent aussi à de plus grandes

le plus excité l'attention des chimistes, et qui a été le plus étudiée, nous nous en occuperons principalement.

III. *Exposition de la théorie électrochimique, telle qu'elle paraît résulter de l'expérience acquise jusqu'à présent.*

La théorie de la combustion et des phénomènes qui l'accompagnent a toujours été la base de la théorie chimique, et il est probable qu'elle ne cessera pas de l'être à l'avenir. A toutes les époques du développement de la chimie, l'on a reconnu l'insuffisance de nos notions

---

distances, et leur nombre diminue dans un volume donné. Cependant cette augmentation des distances ne se fait point par petits degrés, mais par de grands sauts d'un rapport à l'autre du volume primitif. Parmi les gaz dont nous connaissons ou croyons connaître la condensation, les suivans méritent d'être cités :

1° *Un volume de chaque gaz sans condensation :* gaz oxide nitrique, gaz oxide carbonique, gaz acides hydrochlorique, hydrobromique, hydriodique et hydrocyanique.

2° *Un volume de chaque gaz condensé à un volume* (c'est-à-dire le tout réduit de moitié) : gaz cyanogène, gaz oxichlorure carbonique (composé d'un volume de gaz chlore et d'un volume de gaz oxide carbonique).

3° *Un volume d'un gaz et deux volumes d'autre condensés à deux volumes* (c'est-à-dire réduit à $\frac{2}{3}$) : vapeur d'eau, gaz oxide nitreux, gaz sulfide hydrique, gaz acide carbonique et gaz oxide chlorique.

4° *Un volume d'un gaz et deux volumes de l'autre condensés à un volume* (réduit à $\frac{1}{3}$) : gaz oléfiant (deux volumes de gaz hydrogène et un volume de vapeur de carbone).

5° *Un volume d'un gaz et trois volumes de l'autre condensés à deux volumes* (réduit à $\frac{1}{2}$) : gaz ammoniaque.

6° *Deux volumes d'un gaz et trois volumes de l'autre condensés à trois volumes* (réduit à $\frac{2}{3}$) : acide chloreux (composé de deux volumes de gaz chlore et de trois volumes de gaz oxigène).

7° *Un volume d'un gaz et quatre volumes de l'autre condensés à deux volumes* (réduit à $\frac{2}{5}$) : gaz carbure tétrahydrique (composé d'un volume de vapeur de carbone et de quatre volumes de gaz hydrogène).

sur cette matière, et en tâchant de les faire accorder avec les faits, dont le nombre augmente sans cesse, l'on a cherché à leur donner le plus haut degré de probabilité possible ; mais on n'a jamais senti, plus qu'à présent, combien nos connaissances à cet égard sont imparfaites; et jamais il n'a été plus nécessaire de rechercher à quel degré les principes admis jusqu'ici peuvent être inexacts, et contraires aux expériences. Cependant, quoique nous ne soyons pas sans espérance de pouvoir fournir des matériaux pour le perfectionnement de la théorie, nous sommes loin de prétendre que les changemens amenés aujourd'hui par l'accroissement de nos connaissances, doivent être conservés à l'avenir sans altération, surtout si la science continue à faire des progrès aussi rapides que ceux qui ont signalé ces derniers temps.

Jetons un coup-d'œil sur les anciennes théories de la combustion. Stahl l'expliqua par le dégagement de la combustibilité; il fit de cette propriété une substance qu'il nomma *phlogiston*, laquelle, en se dégageant, produisait le feu. On sait avec quelle sagacité il se servit de cette théorie pour expliquer les phénomènes connus de son temps, en sorte qu'elle suffit aux besoins de la science pendant plus d'un demi-siècle. Bayen observa enfin qu'il était impossible d'expliquer, par la théorie de Stahl, la réduction de l'oxide mercurique opérée sans l'addition d'aucune substance combustible ; et Lavoisier, qui sentit tout le prix de cette observation, prouva ensuite, par d'admirables expériences, que la destruction de la combustibilité, au lieu d'être accompagnée de la perte de quelque substance, consiste dans une combinaison avec un corps pondérable, mais gazeux, auquel il donna le nom d'oxigène. L'habitude d'une opinion produit souvent une conviction complète de sa justesse; elle en cache les parties faibles et rend l'homme incapable d'apprécier les preuves contraires. Ainsi, la nouvelle explication donnée par Lavoisier,

quoiqu'elle ne fût proprement que l'exposition d'un fait que chaque chimiste était à même de vérifier, n'obtint pas d'abord l'approbation générale. Il fallut de longues disputes pour convaincre un grand nombre des contemporains de ce savant de la réalité du phénomène qu'il avait annoncé, et de la justesse de la conclusion qu'il en avait tirée. A présent on a entièrement abandonné l'idée que la combustibilité est une substance; le phlogiston ne conserve dans la chimie qu'une place historique, et il nous est définitivement prouvé que la combustion consiste dans la combinaison de l'oxigène avec le corps combustible, accompagnée du phénomène de l'ignition.

Lavoisier s'attacha principalement à développer et à soutenir par des preuves sa nouvelle opinion sur la nature de la combustion. Il ne négligea point le phénomène du feu; mais celui qui suit le développement de ses idées, s'aperçoit qu'il ne l'explique qu'accessoirement. Dans nombre de cas, le gaz oxigène absorbé s'était solidifié, et son calorique latent, mis en liberté, avait produit de la chaleur. Cependant, comme dans la théorie antiphlogistique, la lumière et le calorique sont des substances différentes, il restait la difficulté de concevoir d'où venait la lumière; mais la fureur des troubles civils ne permit pas à Lavoisier de terminer ses grands travaux. Il périt à la fleur de son âge, avant d'avoir pu achever l'ouvrage qu'il venait de commencer. S'il lui avait été donné de profiter des moyens que nous offrent aujourd'hui de nombreuses expériences et d'étonnantes découvertes, quel fruit la science n'aurait-elle pas dû recueillir des travaux de l'homme de génie qui aperçut d'abord ce qu'un grand nombre de ses contemporains ne purent reconnaître qu'à la suite de longues discussions!

Grén voulut remédier à la difficulté que présentait l'explication de l'origine de la lumière dans la théorie de Lavoisier, en rendant la combustibilité un corps ma-

tériel. Il admit que la lumière combinée avec un corps, le rend combustible, et que, pendant l'oxidation, elle se dégage et se combine avec le calorique émis par le gaz oxigène absorbé. Ce changement dans la théorie n'a jamais été, ni généralement adopté, ni combattu.

On fit bientôt l'observation que le charbon qui brûle dans le gaz oxigène, ne change point le volume de celui-ci en le convertissant en gaz acide carbonique; mais que, quoique le gaz oxigène ne subisse aucune diminution de volume, et que le carbone passe de l'état solide à celui de gaz, la température s'élève considérablement. Il n'y a ici aucune consolidation à laquelle le dégagement du calorique puisse être attribué; au contraire, le charbon perd sa forme solide, pour prendre celle de gaz. On s'imagina donc que la chaleur spécifique du gaz acide carbonique était inférieure à celle du gaz oxigène et du carbone, avant leur combinaison, et que cette différence produisait l'élévation de la température. On ne connaissait pas alors la chaleur spécifique de ces corps, ou bien les expériences que l'on faisait pour la trouver, étaient trop imparfaites pour que les résultats fussent dignes de confiance. Cependant, comme elles ne démontrèrent point le contraire, on crut que cette explication était admissible; et autant qu'on peut juger par les écrits de la plupart des chimistes actuellement vivans, elle leur a paru jusqu'ici probable; mais notre expérience a acquis, même sur ce point, des lumières qui nous mettent en état de mieux examiner cette hypothèse. Nous connaissons maintenant la chaleur spécifique de plusieurs substances gazeuses, et la forme d'agrégation ne met plus d'obstacles à la détermination de la valeur réelle des changemens de cette chaleur. D'après les expériences de Delaroche et Bérard, qui paraissent être faites avec tout le soin nécessaire pour mériter confiance, la chaleur spécifique du gaz oxigène est 0,9765, et celle du gaz acide carbonique 1,2583, celle de l'air atmosphérique prise pour unité. Il suit de là que le gaz acide carbonique ayant une plus grande chaleur spécifique que le

gaz oxigène, a dû absorber du calorique pour se maintenir à sa propre température; il faut donc que la différence entre la chaleur spécifique du carbone et celle du gaz acide carbonique, ait été assez grande pour produire une élévation de température portée jusqu'à l'ignition. Mais la chaleur spécifique du charbon (comparée avec celle d'un poids d'eau pris pour unité) est de 0,26, celle du gaz acide carbonique est de 0,221, et celle du gaz oxigène de 0,236. L'acide carbonique est composé, en négligeant les fractions, de 27 de carbone et de 73 d'oxigène. Or, en supposant qu'il ne résulte de l'union des deux élémens aucun changement dans leur chaleur spécifique, celle de la combinaison doit être 0,232; mais l'expérience a donné 0,221. Outre que cette différence n'est pas trop grande pour ne pouvoir dériver d'une erreur d'observation, il paraît assez évident qu'elle ne suffit point pour expliquer la chaleur intense produite par la combustion du charbon dans le gaz oxigène.

On pourrait dire qu'ici le feu est produit par une plus grande chaleur latente ou combinée dans le gaz oxigène que dans le gaz acide carbonique; mais cette explication ne serait guère mieux fondée, puisque le gaz oxigène conserve son volume sans altération, et que le charbon qui se dilate doit rendre latente une nouvelle quantité de calorique. On ne peut pas supposer un dégagement de calorique là où au contraire il y a absorption de calorique latent.

Mais choisissons un autre exemple, dont le résultat est encore plus frappant, savoir, la combustion du gaz hydrogène. La chaleur spécifique d'une partie d'eau est toujours prise pour 1,000; il faut donc que dans cent parties d'eau, il y ait 100,000 de chaleur spécifique. Nous venons de voir que la chaleur spécifique du gaz oxigène est 0,2361; celle du gaz hydrogène, comparée avec celle d'un poids égal d'eau, est 3,2936. Il y a dans 100 parties d'eau 11,1 parties d'hydrogène, dont la chaleur spécifique peut être représentée par 36,55, et

88,9 parties d'oxigène, dont la chaleur spécifique est 20,99. En ajoutant 20,99 à 36,55, on a 57,54 pour la chaleur spécifique du mélange de gaz hydrogène et de gaz oxigène nécessaire pour produire 100 parties d'eau. La combinaison faite, il en résulte de l'eau gazéiforme, dilatée par un feu violent à un volume plusieurs fois plus grand que celui du mélange des deux élémens gazeux. Mais la chaleur spécifique de cette eau refroidie et liquide, est 100, c'est-à-dire 42,46 de plus que celle de ses deux élémens à l'état de gaz. D'où vient donc cette énorme quantité de calorique dégagée par la combustion du gaz hydrogène? Elle n'est point due à un changement de chaleur spécifique, puisqu'il devrait produire un haut degré de froid; ni au dégagement du calorique, qui donne la forme gazeuse à l'oxigène et à l'hydrogène, puisque l'eau, au moment où elle est formée, produit une vapeur beaucoup plus dilatée que ses élémens gazeux, et que la condensation de l'eau n'est que l'effet du refroidissement par les corps environnans. Si donc les expériences qui nous servent ici de bases, ne sont pas trop inexactes, il faut que toutes les explications admises jusqu'à présent sur l'origine du feu soient défectueuses, et nous nous voyons forcés à en chercher d'autres.

Kunkel avait déja observé que les métaux chauffés avec le soufre se combinent avec ce dernier, en produisant un feu qu'il comparait à celui du salpêtre, et il en conclut que le soufre participe de sa nature. Ce phénomène, oublié depuis le premier période de la chimie antiphlogistique, fut rappelé au souvenir des savans par quelques chimistes hollandais, et parut d'autant plus remarquable, que ce fait était contraire à la théorie qui attribue le feu à la seule oxidation, puisque ici il était produit par la combinaison de deux corps solides. Il y eut pourtant des savans qui voulurent expliquer ce phénomène par la présence d'une quantité d'air ou d'eau, qui devait être décomposée par l'action réciproque du métal et du soufre. Mais l'expérience décida

bientôt que cette opinion était mal fondée; et nous savons maintenant que la combinaison des métaux avec le soufre est accompagnée du même phénomène de feu que leur oxidation, et que ce feu est le même, que le métal chauffé soit exposé à l'action du soufre liquide ou transformé en gaz, soit par l'effet de la chaleur, soit par sa combinaison avec l'hydrogène. La combustion produite dans ces cas est absolument la même que celle qui naît de l'oxidation; et il n'y a de différence que dans le corps avec lequel le métal se combine. L'expérience a encore prouvé que la combinaison de deux métaux peut être accompagnée de l'ignition; et l'on a vu une base chauffée dans le gaz d'un acide, s'allumer et brûler un moment en produisant un sel. Il est depuis long-temps connu que l'acide sulfurique concentré, mêlé avec de la magnésie caustique, se combine avec la terre, en élevant la température au point de faire rougir le mélange. En un mot, l'expérience a prouvé qu'il se dégage du calorique à chaque combinaison chimique, faite dans des circonstances favorables pour rendre ce dégagement sensible, et que, par la saturation des affinités les plus fortes, la température monte souvent jusqu'à un feu incandescent, tandis que les plus faibles ne font que l'élever de quelques degrés.

Mais l'expérience a aussi prouvé que le phénomène du feu peut être quelquefois produit par des corps déja combinés, sans qu'il y ait aucune addition ni dégagement, et qu'alors la combinaison perd de sa tendance à s'unir à d'autres corps. Nous savons que c'est le cas de la zircone, de l'oxide chromique, de quelques antimoniates et antimonites métalliques, de la gadolinite, etc.; et nous avons sujet de croire que la répugnance de quelques corps à se combiner et à se dissoudre après leur exposition au feu, provient d'un pareil changement, quoique l'augmentation de la température n'ait pas été assez forte pour produire l'ignition. C'est cette espèce d'insolubilité que nous trouvons, après la calcination, dans l'alumine, dans l'oxide ferreux, l'acide titanique, etc.

L'explication antiphlogistique de la combustion doit être modifiée de cette manière : 1° que, comme l'on entend par combustion la combinaison des corps, accompagnée de feu, elle n'appartient pas uniquement aux combinaisons avec l'oxigène, mais qu'elle peut, dans des circonstances favorables, avoir lieu dans les combinaisons entre la plupart des corps; 2° que la lumière et le calorique qui en naissent, ne proviennent, ni d'un changement dans la densité des corps, ni d'une moindre chaleur spécifique dans le nouveau produit, puisque sa chaleur spécifique est souvent aussi grande, ou même plus grande que celles des divers élemens réunis.

Il ne paraît pas juste de faire ici distinction de la lumière : lorsqu'on décrit les propriétés de la lumière et du calorique, on trouve l'explication plus facile en les considérant comme des corps différens; mais nous ne pouvons pas assurer qu'ils le soient en effet ; et si nous examinons soigneusement les phénomènes, nous trouverons que la lumière accompagne toujours une certaine température ; en sorte que l'on peut dire que l'ignition, c'est-à-dire le dégagement simultané de la lumière et du calorique, n'est qu'un degré de température plus élevé que celui du calorique sans lumière. On sait que des combinaisons qui produisent ordinairement le feu, peuvent s'opérer de manière que la température ne s'élève pas jusqu'à la chaleur lumineuse : par exemple, la magnésie et l'acide sulfurique concentré, qui, à l'instant de leur combinaison, s'échauffent souvent au rouge, ne dégagent qu'une chaleur modérée, si l'acide est étendu d'eau, et la température diminuera à mesure que l'acide est plus étendu, parce que le calorique qui, dans le premier cas, produisait l'ignition, sert, dans l'autre, à élever la température de l'eau ajoutée. Il ne se fait alors aucun dégagement de lumière, quoiqu'il semble que si elle était un corps particulier, elle devrait être sensible à la vue, bien qu'à un moindre degré, de même que la chaleur se manifeste à des tem-

pératures peu élevées. Ceux qui ont l'habitude de faire des expériences au chalumeau, doivent avoir souvent remarqué que ce n'est pas toujours la partie la plus ardente de la flamme qui donne le plus de lumière, mais que des corps solides, placés dans ce point, deviennent à l'instant même lumineux, et que quelques-uns jettent même une clarté si vive, que l'œil peut à peine la supporter. Que l'on dirige, dans une chambre obscure, un courant de gaz oxigène sur la flamme d'une lampe à l'esprit-de-vin, les objets n'en seront pas éclairés; mais que l'on mette dans cette flamme un fil de platine assez épais pour ne pas se fondre, il passera, en quelques instans, à la chaleur blanche la plus intense, et éclairera les objets d'alentour. Nous ne pouvons pas expliquer la cause de ce phénomène, mais il paraît démontré, à l'appui de ce que j'ai déja exposé, que le calorique, dans certaines circonstances, produit ou devient la lumière; et il semble parfaitement prouvé que la chaleur, parvenue à une certaine température, est toujours accompagnée de lumière, bien que cette température varie suivant les corps, qui d'ailleurs, à la même température, éclairent plus ou moins. Les gaz ont besoin, pour produire de la lumière, d'une température infiniment plus élevée que les corps solides. On a cru, d'après quelques expériences faites par Wedgewood, que les gaz n'en pouvaient pas donner; mais la flamme du gaz oxide carbonique et du gaz hydrogène prouve le contraire, puisque le corps brûlant et le produit de la combustion sont également gazeux. Mais, malgré toutes ces probabilités en faveur de ce que j'ai exposé, l'on rencontre des difficultés que l'on ne peut ramener d'une manière conséquente au même principe : car il y a des phénomènes de la lumière qui ne sont pas accompagnés d'une quantité sensible de calorique, comme, par exemple, la lumière de la lune, diverses phosphorescences produites par les corps organiques, etc. Néanmoins l'on pourrait admettre que l'explication de la combustion, qui expliquera complètement l'origine du calorique, aura en même temps montré la source de

la lumière. Il reste donc à examiner d'où provient la chaleur dans les combinaisons chimiques.

En exposant, dans les livres élémentaires de chimie et de physique, les circonstances qui produisent l'ignition, on a ordinairement omis ou négligé le phénomène du feu produit par la décharge électrique, et composé, dans sa forme la plus pure, par l'étincelle électrique: c'est pourquoi l'on y a prêté peu d'attention, jusqu'à ce que la découverte de la pile électrique eût fait comprendre l'électricité dans la théorie chimique. Ce feu électrique est cependant le même que celui produit par des combinaisons chimiques (1). L'étincelle électrique allume l'hydrogène, l'éther, l'argent fulminant, etc. L'étincelle électrique allume tous les corps combustibles, échauffe, fond et volatilise les métaux. La décharge continue de la pile électrique échauffe l'eau jusqu'à l'ébullition, et les corps solides jusqu'au feu rouge; un charbon qui est chauffé jusqu'au rouge dans le vide par la pile électrique, est, relativement au phénomène de l'ignition, dans le même état qu'un charbon qui brûle par l'oxidation. La différence n'est pas dans l'état de l'ignition, mais dans la manière dont elle est produite. Or, nous avons toujours sujet d'attribuer des phénomènes semblables aux mêmes causes; et toutes les autres manières d'expliquer la cause du feu n'étant pas justes, il nous reste à exami-

(1) Quelques physiciens ont attribué la production de l'étincelle électrique au passage rapide de l'électricité à travers l'air qui en est fortement comprimé, et s'échauffe par le calorique que cette compression fait dégager. Mais l'explication du feu électrique doit, non-seulement convenir aux phénomènes du passage de la décharge électrique à travers l'air, elle doit aussi être applicable à tous les phénomènes de lumière et de calorique qui sont produits par l'électricité, dans le vide, dans les liquides et dans les solides. Il est difficile de concevoir comment, dans l'expérience intéressante de Davy, où l'eau est échauffée jusqu'à l'ébullition par l'action de la pile voltaïque, il pourrait y avoir une compression, ou quel est le corps qui, par sa compression, laisse dégager du calorique. On peut donc regarder cette explication comme réfutée par nombre de faits découverts postérieurement,

ner si l'union des électricités opposées ne pourrait pas être la cause de l'ignition dans la combinaison chimique, aussi bien que dans la décharge électrique.

Cette idée est venue à la plupart des savans qui ont suivi les progrès communs de la chimie et de la théorie de l'électricité, depuis 1802, époque à laquelle l'influence de l'électricité sur les affinités chimiques commença à fixer leur attention.

Long-temps même avant la découverte de la pile électrique, l'on pressentit le rapport de l'ignition avec l'électricité. Wilke écrivait, dès 1766, qu'on pouvait s'attendre à obtenir avec le temps des lumières, *sur les rapports que la nouvelle physique venait de découvrir entre le feu et l'électricité* (1); et plus tard Winterl fit entrer aussi l'électricité dans ses fictions de théorie chimique. Quelques-unes de ses idées sur cette matière se sont confirmées dans la suite; mais il laisse toujours le lecteur dans l'incertitude si ce qu'il expose de vrai n'est pas aussi fantastique que le grand nombre d'erreurs et même d'absurdités que l'on trouve dans ses écrits.

Volta avait observé, dans beaucoup d'expériences faites avec soin, que deux métaux mis en contact deviennent électriques, et que c'est à cette cause que sont dus les phénomènes de la pile électrique. Davy démontra ensuite que cet état électrique augmente, en raison de la force des affinités mutuelles des corps employés, et qu'il peut être produit, et même aperçu, moyennant certaines précautions, dans tous les corps qui ont de l'affinité l'un pour l'autre. Il résulte encore des expériences de Davy, que par la température qui, comme nous le savons, augmente l'affinité, s'accroît également l'intensité de l'état électrique dans les corps qui se touchent; mais que ce contact mécanique étant suivi de la combinaison, tous les signes d'électricité cessent incontinent, c'est-à-dire qu'à l'instant où, dans des circon-

(1) Mémoires de l'Académie des sciences de Stockholm, année 1766, pag. 90.

stances favorables, il éclate du feu, il se fait une décharge et la tension électrique disparaît. Ces faits s'accordent donc beaucoup avec la conjecture que les électricités opposées dans les corps qui se combinent, se neutralisent mutuellement au moment de la combinaison, et qu'alors le feu est produit de la même manière que dans la décharge électrique. Des expériences plus récentes, faites par Becquerel à l'aide du multiplicateur électromagnétique, doivent également être considérées comme des preuves positives de l'action électrique dans les combinaisons chimiques; ce savant a prouvé que la plus faible action chimique produisait sur l'aiguille aimantée l'effet d'une décharge électrique. Parmi les expériences de Becquerel, je citerai la suivante : il adapta à l'extrémité d'un des fils du multiplicateur une pincette en platine, munie d'une petite cuillère en or enveloppée de papier; à l'autre fil il fixa un petit morceau de platine; lorsqu'il plongea les deux extrémités ainsi garnies dans un verre rempli d'acide nitrique, il n'y eut point d'effet électrique, et l'aiguille resta tranquille; mais dès qu'on versa dans le liquide une goutte d'acide hydrochlorique très-étendu, l'aiguille dévia, et par suite de la combinaison produite, la liqueur fut colorée en jaune par le chlorure aurique. En employant à la place de l'or du cuivre enveloppé de papier, la combinaison chimique s'opéra sans acide hydrochlorique, et l'aiguille aimantée dévia.

En exposant toutes les circonstances qui parlent en faveur de cette hypothèse sur l'origine du feu, nous ne devons pas nous aveugler sur le compte de celles qui ne peuvent point s'expliquer de la même manière. De ce nombre est le phénomène de lumière qui se manifeste, quand le suroxide hydrique, l'oxide chlorique, l'acide chloreux, le chlorure et l'iodure de nitrogène, se décomposent avec explosion. Quand on mêle du suroxide hydrique avec de l'eau et de l'oxide argentique, la liqueur entre en ébullition, et nous ne découvrons, pendant ce dégagement de chaleur, aucun autre phénomène chimique, que la mise en liberté de tout l'oxigène de l'oxide

argentique, et de la moitié de celui qui est combiné avec l'hydrogène dans le suroxide hydrique. Dans ces cas, il y a dégagement de chaleur et de lumière, et ces phénomènes se manifestent dans une occasion directement opposée à la combinaison chimique, c'est-à-dire au moment de la séparation des élémens et de leur passage à l'état isolé primitif, circonstance dans laquelle on devrait plutôt s'attendre à une absorption de chaleur et production de froid, comme conséquence de la cause précédemment énoncée de l'origine du feu. Car si la réunion des électricités opposées produit de la chaleur et de la lumière, leur séparation subite doit avoir pour résultat une absorption de chaleur, c'est-à-dire, une production de froid, ce qui n'a pas été confirmé par l'expérience. Si, par exemple, on fait passer à travers la boule d'un bon thermomètre à air un fil métallique, dont les extrémités se terminent hors de la boule par une pointe, et qu'on décharge avec ce fil une batterie électrique en le tenant à une distance telle, qu'il ne se produise point d'étincelle, les électricités contraires par lesquelles les électricités libres de la batterie se trouvent neutralisées, s'écoulent du fil; mais la température du thermomètre à air ne change pas. Les expériences paraissent donc prouver que l'origine du feu est souvent accompagnée de circonstances qui ne nous permettent pas de nous en rendre compte, et que l'explication que nous donnons à ce phénomène, en disant qu'il provient de la réunion des électricités, pourrait bien n'être pas conforme à la réalité. Cependant nous essaierons de tirer parti de cette hypothèse, pour expliquer les différens phénomènes qui se présentent, jusqu'à ce qu'on en propose une autre qui s'accorde mieux avec les faits.

Si ces corps, qui se sont unis et ont cessé d'être électriques, doivent être séparés, et leurs élémens ramenés à leur état isolé avec leurs propriétés primitives, il faut qu'ils recouvrent l'état électrique détruit par la combinaison; ou bien, en d'autres termes, si ces corps combinés sont rétablis par quelque cause dans leur état primitif d'électricité, qui a cessé par l'union,

il faut qu'ils se séparent et qu'ils paraissent avec leurs propriétés primitives. Aussi sait-on que, par l'action de la pile galvanique sur un liquide conducteur, les élémens de ce liquide se séparent, que l'oxigène et les acides se rendent du pôle négatif au pôle positif, tandis que les corps combustibles et les bases salifiables sont poussés du pôle positif au négatif.

Nous croyons donc maintenant savoir avec certitude que les corps qui sont près de se combiner, montrent des électricités libres opposées, qui augmentent de force, à mesure qu'elles approchent plus de la température à laquelle la combinaison a lieu, jusqu'à ce que, à l'instant de l'union, les électricités disparaissent avec une élévation de température souvent si grande, qu'il éclate du feu. Nous avons, d'autre part, la même certitude que des corps combinés, exposés, sous la forme convenable, à l'action du courant électrique produit par la décharge de la pile, sont séparés, et recouvrent leurs premières propriétés chimiques et électriques, en même temps que les électricités qui agissent sur eux disparaissent.

Dans l'état actuel de nos connaissances, l'explication la plus probable de la combustion et de l'ignition qui en est l'effet, est donc : *que dans toute combinaison chimique, il y a neutralisation des électricités opposées, et que cette neutralisation produit le feu, de la même manière qu'elle le produit dans les décharges de la bouteille électrique, de la pile électrique et du tonnerre, sans être accompagnée, dans ces derniers phénomènes, d'une combinaison chimique.*

Il s'élève cependant ici une question qui ne peut être résolue par aucun phénomène analogue de la décharge électrique ordinaire. Après que les corps se sont combinés par l'effet d'une décharge électro-chimique, et en produisant le phénomène du feu, ils restent dans cette combinaison avec une force qui, comme nous l'avons dit, est supérieure à toutes celles qui peuvent produire une séparation mécanique. Les phénomènes électriques ordinaires

expliquent bien l'action des corps à plus ou moins de distance, leur attraction avant l'union, et le feu que cette union produit; mais ils ne nous éclairent pas sur la cause qui maintient les corps unis avec une si grande force, après que l'état d'opposition électrique est détruit. Est-ce l'effet d'une force particulière inhérente aux atomes, comme la polarisation électrique, ou est-ce une propriété de l'électricité qui n'est pas sensible dans les phénomènes ordinaires? Si l'on tente de décider cette question, l'on trouve que, dans le premier cas, la permanence de la combinaison ne devrait pas être soumise à l'influence de l'électricité, et que dans le second le rétablissement de la polarité électrique devrait détruire même la plus forte combinaison chimique. Aussi savons-nous que la décharge de la batterie électrique surmonte l'affinité chimique et sépare les corps combinés, c'est-à-dire qu'elle vainc ou annulle la force par laquelle les atomes, après la décharge électro-chimique, continuent à être unis. On peut, par exemple, au moyen d'une petite batterie électrique de 8 ou 10 paires de disques d'argent et de zinc, grands comme une pièce de 5 francs, décomposer la potasse, avec l'intermède du mercure; ce qui fait voir que ce que nous appelons affinité de combinaison, affinité chimique, a une relation nécessaire et inaltérable avec les phénomènes électro-chimiques, quoique nous ne puissions pas l'expliquer par les phénomènes connus jusqu'à présent des décharges de l'électricité produite par le frottement.

Les expériences faites sur les rapports électriques mutuels des corps, nous ont appris qu'ils peuvent être partagés en deux classes : les *électropositifs* et les *électronégatifs*. Les corps simples qui appartiennent à la première classe, ainsi que leurs oxides, prennent toujours l'électricité positive lorsqu'ils rencontrent des corps simples ou des oxides appartenant à la seconde; et les oxides de la première classe se comportent toujours avec les oxides de l'autre, comme les bases salifiables avec les acides.

On a cru que la série électrique des corps combustibles différait de celle de leurs oxides; mais, quoique les différens degrés d'oxidation de quelques corps présentent des exceptions, l'ordre électrique des corps combustibles s'accorde en général avec celui des oxides, *de telle manière, que les degrés d'oxidation, des divers radicaux, qui sont doués des affinités les plus fortes, sont entre eux comme les radicaux eux-mêmes.*

En rangeant les corps dans l'ordre de leurs dispositions électriques, on forme un système électrochimique qui, à mon avis, est plus propre qu'aucun autre à donner une idée de la chimie. J'en parlerai encore plus bas.

L'oxigène est de tous les corps le plus électronégatif. Comme il n'est jamais positif relativement à aucun autre, et que, d'après tous les phénomènes chimiques connus jusqu'à présent, il est probable qu'aucun élément de notre globe ne peut être plus électronégatif, nous lui reconnaissons une négativité absolue. Aussi est-il, dans le système électrochimique, le seul corps dont les rapports électriques soient invariables. Les autres varient en ce sens, qu'un corps peut être négatif à l'égard d'un second, et positif à l'égard d'un troisième : par exemple, le soufre et l'arsenic sont positifs relativement à l'oxigène, et négatifs par rapport aux métaux. Les radicaux des alcalis fixes et des terres alcalines sont au contraire les corps les plus électropositifs; mais ils le sont à des degrés peu différens; et, dans l'extrémité positive de la série électrique, il n'est aucun corps aussi électro-positif que l'oxigène est électronégatif.

Dans l'idée cependant qu'il devait exister un tel corps, plusieurs chimistes ont présumé que c'était l'hydrogène, et que les propriétés électropositives des corps provenaient toujours d'une portion d'hydrogène qu'ils contenaient; mais cette conjecture, qui n'est fondée sur aucun autre fait que la grande capacité de saturation de l'hydrogène, n'a jamais été généralement approuvée; et il suffit de jeter un coup-d'œil sur les propriétés de l'hy-

drogène et des autres corps électropositifs, pour la trouver invraisemblable. D'ailleurs, il paraît que l'hydrogène peut se combiner avec le potassium, et qu'il est l'élément électronégatif de cette combinaison ; de plus, que l'eau joue le rôle d'acide dans ses combinaisons avec les bases salifiables, puisque, quand l'hydrate de chaux ou de baryte est décomposée par la pile, l'eau se rassemble au pôle positif, tandis que la terre passe au négatif.

Si l'on range les corps suivant la progression de leurs propriétés positives, on trouve, au milieu de cette série, des corps dont les propriétés spécifiques électrochimiques sont peu marquées, et que l'on pourrait placer également bien dans l'une ou dans l'autre classe électrique. Ces corps ne sont cependant pas privés de propriétés électrochimiques : ils sont électro-positifs à l'égard de ceux qui les précèdent, et négatifs à l'égard de ceux qui les suivent.

Voici à peu près l'ordre dans lequel les corps simples se suivent relativement à leurs propriétés électrochimiques générales et à celles de leurs plus forts oxides :

Oxigène.
Soufre.
Nitrogène.
Fluor.
Chlore.
Brome.
Iode.
Sélénium.
Phosphore.
Arsenic.
Chrôme.
Molybdène.
Tungstène.
Bore.
Carbone.
Antimoine.

Tellure.
Tantale.
Titane.
Silicium.
Hydrogène.

Or.
Osmium.
Iridium.
Platine.
Rhodium.
Palladium.
Mercure.
Argent.
Cuivre.
Urane.
Bismuth.
Étain.
Plomb.
Cadmium.
Cobalt.
Nickel.
Fer.
Zinc.
Manganèse.
Cérium.
Thorium.
Zirconium.
Aluminium.
Yttrium.
Glucium.
Magnésium.
Calcium.
Strontium.
Barium.
Lithium.
Sodium.
Potassium.

J'ai dit que tel est *à peu près* leur ordre. Jusqu'à présent cette matière a été si peu examinée, que l'on ne peut encore rien établir de bien certain touchant cet ordre relatif, qui pourra bien n'être plus le même lorsque l'on connaîtra mieux toutes les circonstances qui se rapportent à ce sujet.

Il est naturel de penser que les propriétés électrochimiques des corps, les uns à l'égard des autres, doivent suivre le rapport de leur affinité pour l'oxigène, et que cette série doit en même temps indiquer leur ordre d'après cette affinité. Il n'en est pourtant pas ainsi : le soufre, le phosphore et le carbone sont des corps très-électronégatifs ; cependant ils réduisent plusieurs de ceux qui sont plus électro-positifs. D'ailleurs, l'affinité d'un corps pour l'oxigène n'est pas dans un rapport invariable ; elle change suivant la température. A un certain degré de chaleur, le potassium réduit le gaz oxide carbonique ; à un autre degré, le potassium est réduit par le carbone. Le mercure s'oxide au point de l'ébullition, et, à une température plus élevée, il n'a plus d'affinité pour l'oxigène, etc. Souvent d'ailleurs, dans nos expériences, des corps sont oxidés ou réduits par une affinité composée, d'après laquelle on ne doit pas juger de leur affinité relative pour l'oxigène. Donc, cette circonstance, que les rapports électriques mutuels des corps ne suivent pas le degré de leur affinité relative pour l'oxigène, laquelle, au premier coup-d'œil, semble impliquer contradiction, n'est pas contraire au système électrique ; et j'essaierai plus bas de faire voir comment ce fait peut être expliqué.

Long-temps avant que l'on se fût douté des rapports électriques des corps combustibles, l'on avait divisé leurs oxides en acides et en bases : les premiers forment la classe électronégative, les seconds la classe électropositive : et ces corps ont entre eux une telle corrélation, qu'un acide faible sert souvent de base à un autre plus fort, et qu'une base faible joue souvent le rôle d'un acide à l'égard d'une autre base plus puissante.

Les sels composés d'un acide et d'une base exercent encore l'un sur l'autre des réactions électriques de deux espèces, soit *décomposantes*, à l'aide desquelles les élémens se combinent dans d'autres rapports, soit *combinantes*, lorsque deux sels s'unissent ensemble et forment un sel double, l'un de ces sels exerçant alors une réaction électronégative, et l'autre une réaction électropositive. La première (celle qui décompose) dépend des réactions électriques spécifiques des élémens particuliers, qui tendent à une plus parfaite neutralisation; la seconde (celle qui unit), dépend au contraire de la réaction électrique de l'atome composé en entier, qui, tout en conservant sa composition, tend à être mieux neutralisé.

Une partie des corps composés fournit une troisième classe de rapports électrochimiques, qui ne se trouvent point parmi les corps simples: ce sont les *indifférens*, qui n'exercent plus de réaction électro-chimique, et qui ne se combinent pas avec d'autres corps. Il n'y a cependant pas d'indifférence électro-chimique absolue dans le sens rigoureux; ces corps ne la possèdent qu'à un certain degré. Elle a lieu lorsque tant de corps se sont combinés ensemble, qu'il en est résulté une parfaite neutralisation, et qu'aucun autre ne peut entrer dans la combinaison. Alors toute réaction électrique cesse à l'égard des corps qui tendraient à se combiner avec le corps composé; mais ses élémens conservent encore leurs réactions spécifiques sur les corps qui tendent à le décomposer. Ainsi, par exemple, l'alun cristallisé ne peut se combiner avec aucun autre corps; mais il peut être décomposé par un grand nombre.

Divers corps composés ont cette propriété particulière, qu'exposés à une certaine température élevée, il y éclate subitement du feu, comme s'il s'y opérait une combinaison chimique; sans que, du moins dans la plupart des cas, leur poids en soit ni augmenté ni diminué. Cependant leurs propriétés, et le plus souvent leur couleur, en sont altérées; par la voie humide ils ne montrent

plus aucune affinité; ils ne se combinent plus avec les corps pour lesquels ils avaient une grande affinité, et résistent à l'action des corps qui les décomposaient précédemment avec facilité. Ils ne sortent pas de cette indifférence, qu'ils n'aient été exposés, à une haute température, à l'action des corps doués d'une très-forte affinité chimique, c'est-à-dire qu'ils n'aient été chauffés avec des alcalis ou des acides fixes ou peu volatils, avec lesquels ils se combinent alors par la voie sèche, en repassant à leur ancien état électrochimique; tels sont, par exemple, la zircone, l'oxide chromique, etc. En parlant du phosphate magnésique, j'ai dit que ce sel présente le même phénomène. Après la calcination, on trouve que l'acide phosphorique du sel a passé d'un état isomérique à l'autre, c'est-à-dire qu'il est converti dans la modification de l'acide calciné, et il est très-possible que cette ignition annonce toujours, dans l'arrangement des atomes simples ou composés, un changement ayant pour résultat une modification dans les propriétés, et que les élémens d'un corps composé se combinent réellement à deux degrés différens d'intimité; l'un, plus faible, qui a lieu, par la voie humide, à une température peu élevée, et l'autre, qui est produit par la voie sèche, à une forte chaleur, pourvu qu'ils ne soient pas en même temps exposés à l'action d'autres substances. Il est probable que la plupart des minéraux, dont la composition est telle qu'ils devraient être aisément dissous ou décomposés par les acides, mais qui néanmoins n'en sont pas attaqués, se trouvent dans un pareil état d'union très-intime entre leurs principes constituans, comme, par exemple, le feldspath, le spinelle, l'oxide stannique, etc., qui, à l'état où on les trouve dans la nature, résistent à l'action des plus forts acides. Toutefois le degré d'indifférence apparente auquel on peut ainsi réduire des corps composés, varie beaucoup; et il faut en conséquence, pour la détruire, les exposer à des réactions électrochimiques plus ou moins fortes. Les oxides chromique et stannique et la zircone ne recouvrent qu'à l'aide de l'acide sulfurique presque bouil-

lant, les affinités que leur a fait perdre la chaleur du feu. L'alumine, l'oxide ferrique, etc., qui, après avoir été calcinés, ne sont plus attaqués à froid par de faibles réactifs, peuvent être dissous par l'acide hydrochlorique concentré, à la chaleur de l'ébullition, et même à une chaleur tempérée long-temps entretenue. Certains sels, comme l'alun, le sulfate ferreux, etc., qui ont été privés de leur eau par la calcination, semblent avoir en même temps perdu leur affinité pour l'eau et leur solubilité dans ce liquide : ils s'y précipitent sans qu'il se manifeste la moindre action réciproque; mais s'ils y restent long-temps, ils reprennent peu à peu leur eau de cristallisation et se dissolvent. Le gypse, exposé à une chaleur de 110°, perd son eau, mais la reprend après s'être refroidi : cependant, si on le chauffe jusqu'au rouge, il perd à jamais la propriété de contenir de l'eau combinée, à moins d'avoir été d'abord dissous et de s'être cristallisé. Cette propriété que possèdent les corps, de passer, principalement par l'action d'une forte chaleur, à un état tout-à-fait modifié, et de perdre de leur tendance à se combiner avec d'autres corps, est beaucoup plus commune qu'on ne l'a cru jusqu'ici : il se peut qu'elle ait lieu, comme la combinaison chimique ordinaire, avec un dégagement de calorique à des degrés différens, depuis celui qui est insensible jusqu'à l'ignition.

Les recherches précédentes conduisent à cette question : Comment l'électricité se trouve-t-elle dans les corps? Comment un corps est-il électropositif ou électronégatif? Jusqu'ici des faits ont accompagné nos raisonnemens et leur ont servi de vérification. Nous allons entrer dans un champ où l'on ne peut offrir de pareilles preuves, et où, par conséquent, si même nos conjectures étaient justes, elles resteraient toujours douteuses; mais tentons néanmoins de nous représenter la cause de ces phénomènes.

Nous savons qu'un corps ne devient pas électrique sans que les deux électricités se manifestent, soit dans différentes parties du même corps, soit du moins dans

sa sphère d'activité. Quand les électricités se montrent séparément dans un corps où il y a continuité, elles se trouvent toujours concentrées dans deux points opposés de ce corps, et son état électrique a tout-à-fait la même polarité qu'un corps magnétique; et, dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne pouvons concevoir d'électricité libre qu'en conséquence d'une pareille polarité. La tourmaline offre le meilleur exemple de cette polarité électrique.

Mais les moindres parties d'un corps doivent posséder cette polarité; car on ne peut pas concevoir une portion d'un corps élémentaire qui n'ait point les propriétés du tout ou celles d'une réunion de plusieurs parties ensemble. De là suit naturellement que, sans cette théorie corpusculaire, on ne peut pas concevoir l'idée d'une polarité électrique dans les corps. Mais en admettant que les corps sont composés d'atomes, nous pouvons nous représenter que chacun de ces atomes possède une polarité électrique d'où dépendent les phénomènes électro-chimiques dans leur réunion, et dont l'inégale intensité est la cause de la différence de force avec laquelle s'exercent leurs affinités.

Cette polarité électrique des atomes ne suffit cependant pas pour expliquer les phénomènes d'électricité spécifique que présente chacun d'eux, et qui rend les uns *électropositifs*, les autres *électronégatifs*. Cette propriété dépend probablement de cette espèce de partialité électrique, si je puis m'exprimer ainsi, qui fut d'abord observée par Erman, que l'on a nommée unipolarité, et dont l'existence est positivement prouvée, quoique, d'après nos idées sur l'électricité, nous ne voyions pas la nécessité de son existence. Figurons-nous que dans les molécules d'un corps, l'électricité de l'un des pôles est, ou prédominante, ou plus concentrée dans un certain point que l'électricité de l'autre pôle, à peu près de la même manière que l'un des pôles d'un aimant peut être beaucoup plus fort que l'autre; figurons-nous encore qu'il existe dans les moindres parties de chaque corps une semblable

unipolarité spécifique en vertu de laquelle, chez les uns le pôle positif, chez les autres le pôle négatif domine, et nous concevrons assez bien comment l'électricité *peut* se trouver dans les corps, et en quoi consistent leurs propriétés électrochimiques. Les corps sont donc électropositifs ou électronégatifs, suivant que l'un ou l'autre pôle y domine.

Mais cette unipolarité spécifique n'explique pas seule tous les phénomènes. Nous voyons que deux corps électronégatifs, comme l'oxigène et le soufre, se combinent d'une manière beaucoup plus intime que, par exemple, l'oxigène et le cuivre, quoique le dernier soit électropositif. Le degré d'affinité des corps ne dépend donc pas uniquement de leur unipolarité spécifique; mais il doit principalement dériver de l'intensité de leur polarité en général. Certains corps sont susceptibles d'une plus intense polarisation que d'autres, et doivent par conséquent avoir une plus forte tendance à neutraliser l'électricité qui est divisée dans leurs pôles; c'est-à-dire un plus grand degré d'affinité que les autres corps; en sorte que cette dernière consiste proprement dans l'intensité de la polarisation. C'est pourquoi l'oxigène se combine plutôt avec le soufre qu'avec le plomb; car, bien que les deux premiers aient la même unipolarité, le pôle positif du soufre neutralise une plus grande quantité d'électricité négative dans le pôle dominant de l'oxigène, que le pôle positif du plomb ne peut en neutraliser.

Le degré de polarité électrique des corps, si elle existe hors de notre idée, ne semble pas être une quantité constante; il dépend au contraire beaucoup de la température, par laquelle il s'accroît, et dont les modifications lui font subir des changemens. Il faut bien distinguer entre la polarité spécifique des corps et leur capacité de polarisation; car un grand nombre d'entre eux, qui paraissent n'avoir qu'une très-faible polarité à la température ordinaire de l'atmosphère, en acquièrent une très-forte au degré de la chaleur rouge, comme, par

exemple, le charbon. D'autres, au contraire, ont une très-faible polarisation; mais elle atteint son plus haut point à des températures basses, et quelques-uns même la perdent entièrement à une chaleur élevée : tel est le cas de l'or. Cela nous fait concevoir comment il arrive que le phosphore s'oxide à des températures basses, tandis que le charbon et le soufre n'y éprouvent aucune altération. Par-là nous comprenons aussi pourquoi des corps qui, à des températures élevées, forment des combinaisons qui subsistent avec le plus de force, n'ont aucune action les uns sur les autres à de moindres degrés de chaleur : c'est que l'intensité de polarisation nécessaire pour leur combinaison, n'est produite qu'à des degrés élevés; ce qui nous fait voir clairement la cause par laquelle les affinités de la plupart des corps ne commencent à s'exercer qu'à de hautes températures. La neutralisation électrochimique, une fois opérée, ne peut plus être détruite que par des forces électriques qui rendent aux parties leur première polarité, de la même manière que la décharge de la pile électrique. D'où vient que la température augmente la polarité électrique? nous l'ignorons; mais ce phénomène a été observé aussi souvent qu'on a pu découvrir et mesurer avec nos instrumens une électricité polaire, et cette preuve positive nous guide dans nos conjectures relativement à la polarité des atomes.

« *Corpora non agunt nisi soluta* », est une ancienne sentence de chimie que l'on a expliquée par la plus grande surface avec laquelle agissent les corps liquides. C'est juste ; mais la surface peut aussi être étendue par la pulvérisation, sans qu'elle produise un effet proportionné. Pour qu'une combinaison entre des particules polarisées s'effectue, il faut qu'au moins celles d'un des corps soient mobiles, et puissent, avec une certaine facilité, tourner aux autres leurs pôles opposés. Cette mobilité a surtout lieu dans les liquides : aussi ne se fait-il pas de combinaison entre deux corps solides, ou du moins est-elle très-rare : elle a lieu plus aisément quand

l'un des deux est à l'état liquide, et plus aisément encore lorsqu'ils y sont tous deux.

Comme tout atome polarisé doit avoir une sphère d'activité proportionnée à l'intensité de sa polarisation, il s'ensuit qu'il ne peut y avoir combinaison que dans cette sphère, et que, si les particules polarisées sont séparées par de trop grandes distances, leur effet réciproque diminue en proportion. C'est pourquoi les corps liquides se combinent aisément et à presque toutes les températures. Ceux, au contraire, qui sont gazeux, ont besoin le plus souvent de l'intermède du calorique ; et lorsqu'ils sont raréfiés, et que, par conséquent, leurs particules sont à de plus grandes distances, ils perdent réciproquement de leur action électrochimique. C'est ainsi qu'un mélange de gaz oxigène et de gaz hydrogène très-raréfiés, exige une beaucoup plus haute température pour s'allumer et continuer à brûler, que lorsqu'il est sous la pression atmosphérique, vu que la distance entre les atomes d'oxigène et d'hydrogène excède leur sphère d'activité ordinaire.

Les propriétés électrochimiques des corps oxidés dépendent presque toujours exclusivement de l'unipolarité de leur élément électropositif, c'est-à-dire de leur radical ; l'oxide est d'ordinaire électronégatif à l'égard des autres oxides, lorsque son radical est négatif à l'égard de leurs radicaux, et de même à l'inverse. Par exemple, l'acide sulfurique est électronégatif à l'égard de tous les oxides métalliques, par la raison que le soufre est négatif par rapport à tous les métaux. Les oxides de potassium et de zinc sont au contraire électropositifs à l'égard de tous les corps oxidés, envers les radicaux desquels le potassium et le zinc sont positifs. Ce fait, dont nous ne pouvons expliquer la cause, rectifie une idée inexacte sur le principe de l'acidité, que dans la théorie antiphlogistique l'on crut être l'oxigène. Nous trouvons maintenant qu'il réside dans le radical des acides, et que l'oxigène y joue un rôle si indifférent qu'il entre également dans les plus fortes bases salifiables,

c'est-à-dire les oxides électropositifs, et dans les plus forts acides, ou les oxides électronégatifs. Quelquefois pourtant il arrive qu'un oxide positif acquiert, par une plus haute oxidation, des propriétés moins électropositives, qui le rapprochent des électronégatifs, comme, par exemple, l'oxide stannique et les acides du manganèse; mais, dans les plus fortes bases, telles que la potasse et la soude, une addition d'oxigène peut bien détruire la réaction positive, sans néanmoins en produire une négative; et c'est ainsi que se forment les suroxides des fortes bases salifiables.

Si les conjectures que je viens d'exposer présentent une juste idée du rapport des corps avec l'électricité, il s'ensuit que ce que nous appelons affinité chimique, avec toutes ses variétés, n'est autre chose que l'effet de la polarité électrique des particules, et que l'électricité est la cause première de toute action chimique; qu'elle est la source de la lumière et de la chaleur, qui n'en sont peut-être que des modifications, par lesquelles elle remplit l'espace de la lumière rayonnante et de calorique, et qu'elle se manifeste, par différentes causes encore inconnues, tantôt comme calorique et tantôt comme électricité divisée, mais en disparaissant dans ce dernier cas, avec production de lumière et de calorique.

L'électricité, dont la nature nous est encore inconnue, et qui n'a d'analogie avec aucun autre corps dans la sphère de notre expérience (si l'on en excepte le fluide magnétique, qui est à l'électricité ce qu'est la lumière à la chaleur, attendu que l'électricité développe en même temps ces deux agens et la polarité magnétique), semble donc être la cause première d'action dans toute la nature qui nous environne. Je passe sous silence toutes les hypothèses auxquelles elle a donné lieu; elles ne pourraient avoir pour base que des comparaisons avec d'autres corps mieux connus, avec lesquels elle n'a d'ailleurs aucun rapport. On a supposé que l'électricité était un mouvement de vibration dans les corps, analogue à celui que produit le son; on a dit

qu'elle était la force primitive inhérente aux corps, etc.; mais aucune de ces hypothèses ne nous a donné plus de lumière sur sa nature, et toutes ont eu des côtés défectueux : on a pu voir que ce n'était pas la vraie manière de se représenter cet agent si remarquable.

Toute action chimique est donc, dans le principe, un phénomène électrique dépendant de la polarité électrique des atomes. Ainsi, tout ce qui paraît être l'effet de ce que nous appelons affinité électrique, ne peut être produit que par une plus forte polarité électrique dans certains corps que dans d'autres. Lorsque la combinaison A B, par exemple, est décomposée par le corps C, qui a une plus grande affinité pour A que B, il faut que C ait une plus grande intensité de polarité électrique que B; ce qui produit une plus parfaite neutralisation entre A et C qu'entre A et B, laquelle peut être accompagnée d'une température si élevée, que le feu se manifeste. B reparaît alors avec sa polarité primitive, qu'il recouvre par la combinaison de A avec C. Si, au contraire, de ces trois corps, c'est A qui a la plus faible polarisation, B sera également chassé par C, quoique sans élévation appréciable de la température, uniquement par la plus grande tendance de neutralisation dans C, qui est plus fortement polarisé. Si deux corps A B et C D se décomposent mutuellement, en sorte qu'il se forme deux autres corps A D et C B, la polarisation électrique sera de la même manière mieux neutralisée dans les dernières combinaisons que dans les premières. Je parlerai plus bas des causes accessoires qui agissent en même temps, et qui font que l'effet ne dépend pas uniquement du degré de polarisation des corps.

Un corps qui peut se combiner avec d'autres, tantôt comme électropositif, et tantôt comme électronégatif, ne peut être chassé de la première de ces combinaisons que par des corps plus positifs, et de la seconde, que par des corps plus négatifs; par exemple, le soufre peut être chassé de l'acide sulfurique, où il est électropositif, par des corps qui le sont davantage; mais il ne peut être chassé du sulfure de plomb, où il est électronégatif,

que par des corps qui sont négatifs à l'égard du plomb, et qui le sont encore plus que le soufre.

On sait que certains corps composés inorganiques jouissent de la propriété de se décomposer, à une haute température, avec une forte détonation, comme, par exemple, l'argent et l'or fulminans. Ces combinaisons sont toujours formées par une faible polarité électrique, qui agit à des températures peu élevées, et composées d'élémens dont deux, pour le moins, ont une grande capacité de polarité électrique. Lorsqu'elles sont échauffées, elles acquièrent cette plus grande polarisation; les pôles électriques des particules se placent réciproquement d'une autre manière, il s'opère une plus forte neutralisation, le feu éclate, et les corps se décomposent à l'instant avec détonation.

Les phénomènes électriques que nous venons de citer se manifestent principalement dans la nature inorganique : dans la nature organique, l'état des choses est différent.

Si les vues électrochimiques sont justes, il s'ensuit que toute combinaison chimique dépend uniquement de deux forces opposées, l'électricité positive et la négative, et qu'ainsi chaque combinaison doit être composée de deux parties constituantes réunies par l'effet de leur réaction électrochimique, attendu qu'il n'existe pas une troisième force. Delà découle que tout corps composé, quel que soit d'ailleurs le nombre de ses principes constituans, peut être divisé en deux parties, dont l'une est positivement et l'autre négativement électrique. Ainsi, par exemple, le sulfate sodique n'est pas composé de soufre, d'oxigène et de sodium, mais d'acide sulfurique et de soude, qui, l'un et l'autre, peuvent être encore divisés en deux élémens, l'un positif, l'autre négatif. De même, l'alun ne peut pas être considéré comme directement composé de ses principes simples; mais on doit regarder ce corps comme le produit de la réaction du sulfate aluminique, élément négatif, sur le sulfate potassique, élément positif; et c'est ainsi que la manière de voir électrochimique justifie également ce que j'ai déja exposé des par-

ticules composées du premier, du second, du troisième ordre, etc.

Il est encore une combinaison d'une nature tout-à-fait différente de celles dont nous avons parlé jusqu'ici: c'est lorsqu'un corps solide, en contact avec un liquide, se fond, rend latente une portion de calorique, et se mêle avec le corps liquide; ce que nous appelons se dissoudre. Ce phénomène n'est pas accompagné d'une neutralisation électrique et chimique; le corps conserve sa réaction électrochimique sans diminution, et l'exerce plus vivement, par la mobilité de ses particules, que lorsqu'il était à l'état solide. Aussi ne se dégage-t-il point de calorique; au contraire, il y en a d'absorbé, et les expériences nous portent à croire que cette absorption augmente en raison de la distance qui sépare les molécules du corps qui était solide; c'est pourquoi, si l'on verse de l'eau sur un sel qui n'est pas susceptible d'absorber de l'eau combinée, ou qui en contient déja la quantité qu'il peut en retenir, la température baisse pendant la dissolution du sel et la dissémination de ses atomes dans l'eau; mais si le sel peut prendre de l'eau combinée, il se dégage premièrement du calorique dû à la combinaison de l'eau avec le sel, et ensuite lorsque le sel contenant de l'eau combinée commence à se dissoudre, la température baisse. D'ailleurs, un corps peut absorber de l'eau combinée, sans être pour cela soluble dans l'eau; et, à l'inverse, il peut être soluble sans être susceptible de se combiner avec l'eau. Toutes ces circonstances prouvent donc que l'action interne d'une dissolution est tout-à-fait différente de celle d'une combinaison chimique, et qu'elles ne peuvent pas être envisagées comme des degrés différens du même phénomène. Ce qui démontre que la dissolution dépend d'une affinité spécifique entre le dissolvant et le corps à dissoudre, c'est que, 1° tous les corps ne sont pas également solubles dans les liquides, et 2° que la cohésion est un obstacle qu'il faut vaincre dans le corps à dissoudre. La nature se servirait-elle pour cet effet d'autres forces premières que celles qu'elle emploie communément? Ce n'est point probable;

quoique, d'autre part, il ne soit pas non plus possible de se faire une idée de la modification de ces forces, qui produit un phénomène si différent de la combinaison chimique ordinaire.

On a regardé comme une preuve de la pénétration mutuelle des corps dans la combinaison, la composition totalement homogène d'une dissolution, examinée même avec le meilleur microscope, jointe à la circonstance que, par exemple, un seul grain de sel marin, dissous dans une pinte d'eau, donne, à chaque goutte de cette dissolution, la propriété de se troubler par le nitrate d'argent. Mais il ne faut pas croire qu'il doive être plus facile de distinguer, dans un mélange liquide, les atomes du corps dissous d'avec ceux du dissolvant, qu'il ne l'est de distinguer au microscope les atomes de ce dernier; ce qui nous est impossible, quoique la dilatabilité par la chaleur, la pénétration des liquides par les gaz et d'autres phénomènes, nous disent que les atomes doivent laisser entre eux de petits interstices.

On a observé, dans ces derniers temps, que les corps poreux absorbent de l'air qu'ils compriment plus ou moins dans leurs interstices, avec dégagement de calorique, en sorte que l'air est plus condensé dans leurs pores que dans l'atmosphère, à la pression ordinaire. En cela les corps poreux agissent aussi avec une affinité spécifique, et les gaz des différens corps n'en sont pas absorbés en quantités proportionnelles. On a trouvé encore que l'eau et les liquides se comportent avec les gaz qu'ils ne retiennent pas en combinaison chimique, de la même manière que les corps poreux; ce qui fait croire que l'absorption des gaz par les liquides, et celle qui s'effectue par les solides poreux, sont des phénomènes de la même nature. De plus, il a été découvert que de même qu'un gaz peut être partiellement chassé de l'eau par un autre gaz qui y entre, un gaz peut aussi en être chassé par un corps solide qui s'y dissout. Un liquide qui contient un corps solide en dissolution, absorbe d'autant moins de gaz qu'il contient une plus grande quantité du corps solide qui paraît remplir une partie

des interstices où le gaz aurait été reçu. Nous ne manquons donc pas de raisons pour croire que la dissolution des corps solides dans un liquide, l'absorption des gaz par les liquides, et leur absorption par des solides poreux, appartiennent en général à la même classe de phénomènes.

Dans tous les cas, nous devons, d'après la théorie corpusculaire, nous figurer que la dissolution d'un corps solide dans un liquide consiste en ce que la cohésion du corps solide ayant été détruite par une modification inconnue de l'affinité, les molécules de ce corps se divisent et se logent entre celles du fluide, et non-seulement remplissent leurs intervalles, mais aussi les écartent les uns des autres, ce qui augmente le volume du liquide. Il faut se représenter que, dans un liquide où le mélange a eu lieu bien également, chaque atome du corps dissous est entouré d'un nombre égal de molécules du dissolvant, et que si plusieurs substances sont dissoutes ensemble, il faut qu'elles se partagent entre elles les intervalles entre les molécules du dissolvant; de sorte que la composition du liquide étant uniforme, il s'établit une telle symétrie dans la situation des particules, que tous les atomes de chaque corps particulier se trouvent uniformément situés par rapport aux atomes des autres corps. On peut donc dire que la dissolution est caractérisée par la symétrie dans la position des atomes, tout comme la combinaison l'est par les proportions fixes. De là dérive aussi une extension des effets de l'affinité chimique bien au-delà des limites que l'on trouve lorsqu'on examine les corps solides ou gazeux. Pour éclaircir cette assertion, supposons que 1000 atomes d'un corps, par exemple, de nitrate cuivrique, soient dissous dans un liquide, et qu'on y verse ensuite, en mélant bien, 1000 atomes d'acide sulfurique; alors, auprès de chaque atome du premier corps, il se placera un atome du dernier. Mais l'acide sulfurique ayant plus d'affinité pour l'oxide cuivrique que n'en a l'acide nitrique, celui-ci devra céder sa place à l'acide

sulfurique, et il en résultera par conséquent 1000 atomes de sulfate cuivrique et 1000 atomes d'acide nitrique; ce dernier reste cependant auprès de l'atome nouvellement formé; son affinité, c'est-à-dire sa polarité électrochimique, quoique vaincue par une plus forte polarité, n'est cependant pas détruite; elle continue donc à agir, et diminue d'autant l'action de l'acide plus puissant, qui ne peut agir que par son excès; ou bien, en d'autres termes, elle repousse, par sa polarité électronégative, une partie de l'acide sulfurique également électronégatif, jusqu'à ce que l'équilibre s'établisse entre leurs deux affinités; alors une partie de l'acide nitrique reste, dans la dissolution, combinée avec un certain nombre d'atomes de cuivre, tandis que l'acide sulfurique s'empare des autres atomes de cuivre oxidé. La quantité de la décomposition opérée par l'acide sulfurique est en raison composée de la différence entre les degrés d'affinité des deux acides rivaux (c'est-à-dire de leur différente intensité de polarisation électrochimique), et du nombre de leurs atomes présens; car si, dans l'exemple cité, l'on ajoute des atomes d'acide nitrique, ils s'empareront d'un certain nombre d'atomes d'oxide cuivrique, en écartant un nombre correspondant d'atomes d'acide sulfurique, qui sera plus petit que le nombre des atomes d'acide nitrique ajoutés. Ainsi, des atomes libres des deux acides se logeront autour de ceux qui restent combinés, et empêcheront, par leurs forces opposées et contre-balancées, leur combinaison mutuelle avec l'oxide cuivrique. Il est clair que lorsque l'équilibre s'établit, l'affinité plus faible de l'acide nitrique, exercée par un plus grand nombre de ses atomes interposés dans la masse, est égale à l'affinité supérieure de l'acide sulfurique, exercée par un plus petit nombre d'atomes.

Figurons-nous maintenant que l'un de ces deux acides opposés soit insoluble, et que, par conséquent, à mesure qu'il est dégagé, il passe, suivant sa nature, à l'état solide ou gazeux : alors ses atomes libres, au lieu d'agir par leur présence, en se logeant autour de la combinai-

son, s'en éloigneront et seront à la fin entièrement chassés par l'autre, dont les atomes libres entourent la combinaison, si ces derniers se trouvent en nombre suffisant. Ainsi, par un effet mécanique très-facile à concevoir, l'acide le plus faible peut chasser le plus fort, si le premier est en quantité suffisante, et que le dernier ne puisse pas se maintenir dans la solution. Si, d'un autre côté, la nouvelle combinaison avec l'un des acides est insoluble, elle se sépare du liquide à mesure qu'elle se forme. La partie de la base qui reste dans la dissolution n'est donc pas partagée entre les acides; et le liquide demeure, à cet égard, dans le même état où il était lorsqu'on commença à y mêler l'acide précipitant, avec cette différence cependant que les forces qui contre-balancent l'effet de cet acide augmentent à mesure qu'on en verse davantage, et que par conséquent il faut en ajouter toujours de plus en plus pour précipiter la même quantité de la combinaison. C'est aussi de cette manière qu'un acide peut en chasser un autre plus puissant; que, par exemple, l'acide tartarique ou l'acide citrique s'emparent de l'oxide plombique dans une dissolution de nitrate plombique, en formant un précipité de tartrate ou de citrate plombique.

Il est aisé de reconnaître que ces phénomènes sont justement les mêmes dont l'existence a été examinée et démontrée avec tant de sagacité par Berthollet, et dont ce célèbre chimiste tira la conséquence, que les corps peuvent se combiner ensemble en une infinité de proportions, dans certaines limites, et que les rapports ne sont fixes que lorsque, par les effets de la force de cohésion ou d'expansion, les corps se séparent à l'état solide ou se dégagent à l'état de gaz. Quoique les résultats des expériences de Berthollet aient paru d'abord si opposés à l'adoption du système général des proportions chimiques, nous trouvons maintenant qu'ils découlent, comme des conséquences nécessaires, des vues de la théorie corpusculaire, et nous devons de la reconnaissance aux travaux d'un savant qui, bien qu'il ait

envisagé la matière sous un autre aspect théorique, nous a cependant frayé le chemin d'un côté vers lequel les spéculations sur les proportions chimiques ne se seraient tournées d'ailleurs que fort tard. Nous voyons à présent que l'égale répartition des atomes des corps dissous entre ceux du dissolvant, produisent des phénomènes qui, lorsque les corps agissans et leurs produits se maintiennent dans la dissolution, doivent être absolument les mêmes que si des combinaisons dans toutes les proportions étaient possibles. On voit donc que les recherches ingénieuses de Berthollet, dans sa Statique chimique, ne combattent, ni la théorie des proportions déterminées, ni les vues de la théorie corpusculaire. Berthollet étendit même aux corps solides l'application des résultats de ses observations sur les liquides : cette extension, en tant qu'elle concerne l'influence de la masse chimique (c'est-à-dire la somme du degré d'affinité du corps agissant et de la quantité présente) sur un corps solide, qui se trouve dans un liquide, est juste, dans le cas où le corps solide, nonobstant son insolubilité, n'est pas encore tout-à-fait hors de la sphère d'activité du liquide; mais l'application que l'on en a faite ensuite aux corps secs et solides, en avançant, par exemple, que les métaux peuvent s'oxider entre le maximum et le minimum, dans une infinité de degrés, a été démentie par l'expérience, qui prouve que lorsqu'un oxide soumis à l'action de l'oxigène ne parvient pas à se convertir totalement en un autre oxide, l'oxide nouvellement formé se trouve mêlé et quelquefois combiné chimiquement avec la partie de l'oxide qui n'a pas été altérée, et souvent il n'est pas difficile de découvrir au microscope qu'ils ne sont que mêlés ensemble.

Il nous reste encore à dire quelques mots de la *force de cohésion*, considérée d'après la théorie électrochimique, force dont les phénomènes mécaniques ont été étudiés dans ces derniers temps avec tant de succès. Il a été démontré que la forme régulière des corps suppose dans leurs atomes une tendance à se mettre en contact

par certains points de préférence, c'est-à-dire qu'elle dépend d'une polarité qui, par conséquent, ne peut être qu'électrique ou magnétique : cependant rien ne nous porte à croire jusqu'à présent qu'elle soit magnétique. Tous les atomes d'un corps conservant un certain degré de polarité, doivent naturellement chercher à se joindre par leurs pôles opposés; et l'on pourrait conjecturer que, par l'effet de leur polarité, la cohésion se forme de la même manière que le plateau de l'électrophore, électrisé positivement, est retenu par l'électricité négative du gâteau, sans décharge ni pénétration mutuelle. On pourrait d'autre part comparer la combinaison chimique à la neutralisation de deux électricités opposées, qui s'opère lorsque la plaque inférieure du gâteau est mise en communication avec le plateau supérieur, ce qui produit une décharge de l'électricité.

Il est toutefois impossible d'expliquer, d'après ce point de vue, l'inégalité de cohésion dans les corps différens ou dans le même corps, suivant diverses circonstances, ni les modifications de la cohésion, telles que la dureté, la ductilité, la ténacité, la fragilité, etc. Et si l'on voulait expliquer l'état gazeux, en disant que les atomes se tournent mutuellement leurs pôles analogues, et se repoussent ainsi de tous côtés; et l'état liquide, en supposant à leurs axes une petite inclinaison, l'on serait obligé de trouver une nouvelle circonstance par l'effet de laquelle leurs axes seraient maintenus dans une position mutuelle, que leur polarité doit tendre constamment à leur faire quitter.

Nous ne pouvons donc pas encore expliquer la cohésion avec toutes ses modifications, par ce que nous connaissons jusqu'à présent de l'électricité comme force première et universelle. La cohésion dépend pourtant d'une force, dont l'action est non-seulement mécanique, mais aussi chimique, contre-balançant et modifiant les affinités d'une manière sensible; et c'est principalement dans les dissolutions que la force de cohésion trouve moyen d'exercer son action chimique; elle y seconde

souvent une affinité plus faible, qui, à l'aide de la tendance à passer à l'état solide, vaine une plus forte affinité, comme Berthollet l'a si bien expliqué.

IV. *Sur la manière de déterminer le nombre relatif des atomes simples dans les combinaisons chimiques.*

Dalton fut le premier qui essaya de déterminer le nombre des atomes simples qui entrent dans les atomes composés de plusieurs corps: il admit que les corps se combinent de préférence dans le rapport d'un atome d'un élément à un atome de l'autre, et toutes les fois qu'on ne connaissait à un corps qu'un seul degré de combinaison, il considéra celui-ci comme composé d'un atome de chaque élément. Dans les cas où un radical possédait plusieurs degrés d'oxidation, il supposa que le nombre des atomes d'oxigène était égal à celui des multiples; que, par exemple, le gaz oxide carbonique était composé d'un atome de carbone et d'un atome d'oxigène; l'acide carbonique, d'un atome de carbone et de deux atomes d'oxigène; l'acide sulfureux, d'un atome de soufre et de deux atomes d'oxigène; l'acide sulfurique, d'un atome de soufre et de trois atomes d'oxigène. Plusieurs auteurs anglais et quelques auteurs allemands ont adopté le principe de Dalton. Cependant, lorsqu'on connaît une seule combinaison, il y a quelque chose d'arbitraire d'admettre, sans égard aux autres rapports de cette combinaison, qu'elle se compose d'un atome de chaque élément; aussi connaît-on aujourd'hui un grand nombre d'exemples du contraire. A l'époque où Dalton publia son système, on ne connaissait au tungstène et au molybdène qu'un degré d'oxidation, qui constituait les acides tungstique et molybdique; mais depuis on en a découvert plusieurs, et on a trouvé que ces acides contiennent plus d'un atome d'oxigène. Quand il s'agit de déterminer des nombres, il faut écarter autant que possible tout ce qui est arbitraire, et embrasser avec la plus grande attention tout ce qui peut nous servir d'in-

dice. Quoique nos données sur la composition atomique de la plupart des corps aient de la probabilité, ces connaissances sont, comme nous le verrons bientôt, si peu sûres dans beaucoup de cas, qu'il existe très-peu de corps dont on puisse dire qu'on connaît avec certitude le nombre d'atomes simples qui forment l'atome composé.

Il y a plusieurs méthodes pour déterminer le nombre relatif des atomes; nous allons les parcourir et discuter le degré de confiance qu'elles méritent.

1. La seule méthode qui conduise à des résultats exempts de doute, est celle qui consiste à déterminer les volumes relatifs des élémens qui entrent sous forme gazeuse dans la composition d'un corps. Ainsi nous connaissons avec certitude le nombre relatif d'atomes d'oxigène et de nitrogène dans les divers degrés d'oxidation du nitrogène; celui de nitrogène et d'hydrogène dans l'ammoniaque; celui de chlore et d'oxigène dans les divers degrés d'oxidation du chlore; et celui d'hydrogène et de chlore dans l'acide hydrochlorique. Malheureusement cette certitude ne s'étend pas au-delà des corps qu'on peut recueillir et mesurer à l'état isolé sous forme gazeuse, et elle disparaît entièrement dès qu'une des parties constituantes d'un corps composé ne peut être obtenue sous forme gazeuse à une température qui permette d'en évaluer le volume relatif. Quelques chimistes ont même cherché à élever des doutes contre l'exactitude des résultats obtenus par cette méthode, en supposant que les gaz des corps combustibles, tels que les gaz hydrogène, nitrogène, chlore, contiennent sur un volume donné moitié moins d'atomes que l'oxigène; de sorte que, par exemple, deux volumes de gaz hydrogène contenaient un nombre d'atomes aussi grand qu'un volume de gaz oxigène, et que l'eau pouvait par conséquent être considérée comme composée d'un atome de chacun de ses élémens. Cette manière de voir, qui n'a point d'autre rapport naturel à son appui, a été présentée par Thomson, chimiste anglais, et adoptée par beaucoup d'autres chimistes. Il est évident que l'inexactitude de cette idée

ne peut pas être mise au jour par la comparaison du nombre relatif des atomes pondérables dans les gaz des corps simples; mais on peut la réfuter sous d'autres points de vue. Je prouverai plus bas que nous connaissons d'une manière certaine le poids relatif de l'atome du soufre, qui est un corps combustible, et celui de l'atome de l'oxigène; il découle de là que le gaz sulfide hydrique, qui, de même que l'eau sous forme gazeuse, occupe un volume égal à celui de l'hydrogène qu'il renferme, est composé sans contredit de deux atomes d'hydrogène et d'un atome de soufre. Or, rien de plus naturel que d'admettre que l'un et l'autre de ces corps de composition analogue renferme, sur deux atomes d'hydrogène, un atome de l'autre élément. Si l'on objectait qu'en raison de l'analogie qui existe entre le soufre et le gaz oxigène, on devait appliquer au premier tout ce qui se rapporte au second, on pourrait opposer à ce raisonnement la composition de l'acide hyposulfurique, qui est composé de deux atomes de soufre et de cinq atomes d'oxigène; et qui fait voir clairement que les rapports entre le poids atomique et le volume du soufre doivent être les mêmes que pour le chlore, le nitrogène et l'hydrogène, c'est-à-dire que l'atome et le volume doivent être la même chose. En outre, on sait que le nitrogène ne se combine pas avec moins de trois fois son volume d'hydrogène (ammoniaque); il faudrait donc admettre, par la même raison, que le nitrogène contient trois fois autant d'atomes pondérables que l'hydrogène, hypothèse dont on peut prouver la fausseté par d'autres moyens.

2. Lorsqu'un corps possède plusieurs degrés d'oxidation, on détermine les quantités relatives d'oxigène, qui se combinent avec une quantité donnée du corps combustible. Quand ces quantités sont entre elles comme 1 : 2, ce rapport peut aussi être de 2 : 4; lorsqu'elles sont comme 2 : 3, il se présente l'alternative que, dans le premier cas, un atome de radical peut être combiné avec un atome d'oxigène, et dans le second, 2 atomes de radical avec 3 atomes d'oxigène; si le rapport est comme 3 : 4, il se

peut que 2 atomes de radical soient combinés avec 3 atomes d'oxigène, et 1 atome de radical avec 2 atomes d'oxigène; mais quand le rapport est de 3 : 5, il n'y a point d'alternative possible, et il reste uniquement à décider si l'atome du radical est un ou deux. Nous reviendrons plus bas sur cette question. Lorsque les oxides d'un corps n'offrent point d'indices suffisamment clairs, on cherche à savoir s'il ne possède pas plusieurs degrés de sulfuration, comme cela arrive pour l'arsenic, le fer et l'étain.

3. Quand un oxide électropositif se combine avec un oxide électronégatif, par exemple, une base avec un acide, l'oxigène de ce dernier est un multiple par un nombre entier de l'oxigène du premier, et ordinairement ce nombre est en même temps celui des atomes d'oxigène de l'oxide négatif. Ainsi les acides nitrique, chlorique, iodique, hyposulfurique, contiennent 5 atomes d'oxigène, et leur capacité de saturation est égale à $\frac{1}{5}$ de la quantité d'oxigène qu'ils renferment; l'acide sulfurique contient 3 atomes d'oxigène, et sa capacité de saturation est $\frac{1}{3}$ de l'oxigène qu'il renferme; l'acide sulfureux contient 2 atomes de soufre, et sa capacité de saturation est la moitié de son oxigène. Or, quand il arrive que le résultat tiré de la série d'oxidation s'accorde avec le nombre déduit de la capacité de saturation, on peut admettre avec assez de certitude que ce nombre est le véritable. Dans les cas où l'oxigène de l'oxide négatif, au lieu d'être un multiple par un nombre entier de l'oxigène de l'oxide positif, se trouve à ce dernier dans le rapport de 3 : 2 ou de 5 : 2, l'oxide négatif contient dans le premier cas 3, dans le second, 5 atomes d'oxigène.

4. Lorsqu'un corps est isomorphe avec un autre corps, dont on connaît le nombre d'atomes, on peut regarder comme connu le nombre d'atomes des deux corps, l'isomorphie étant une suite mécanique de l'égalité dans la construction atomique. Déja plusieurs fois j'ai mentionné la découverte importante de Mitscherlich, qui consiste en ce que les corps qui sont composés d'un même nombre

d'atomes assemblés de la même manière, affectent la même forme quand ils cristallisent; néanmoins il paraît qu'ils peuvent prendre deux formes primitives, et que, quand de plusieurs corps isomorphes, les uns affectent de préférence la première forme, les autres la seconde, leur nature isomorphe est plus difficile à constater. Mais, pour les corps qui se tiennent de préférence à la même forme, il est facile d'arriver à un résultat sûr. Par des raisons faciles à concevoir, ce moyen est susceptible de donner des résultats aussi positifs que l'évaluation des volumes relatifs d'élémens gazeux. L'exemple suivant servira à démontrer de quelle manière l'isomorphie peut conduire à la connaissance du nombre des atomes. Jusqu'à présent nous ne connaissons à l'aluminium qu'un seul oxide, l'alumine. Avant la découverte de l'isomorphie, on avait conclu, des proportions dans lesquelles l'alumine se combine avec les oxides plus électropositifs qu'elle, que cette base devait contenir trois atomes d'oxigène. Depuis, Mitscherlich a trouvé que l'alumine était isomorphe avec les oxides ferrique et manganique; et on sait d'ailleurs, par les multiples d'oxigène dans la série d'oxidation, que ces oxides renferment trois atomes d'oxigène. Pareillement, Mitscherlich a trouvé que les oxides cuivrique, ferreux, cobaltique, niccolique, zincique, manganeux, magnésique et calcique, étaient isomorphes, et que, d'un autre côté, la chaux était isomorphe avec la baryte, la strontiane et l'oxide plombique, par une autre forme primitive commune aux carbonates de chaux et aux carbonates de ces autres bases; il s'ensuit que si l'on parvient à déterminer avec certitude le nombre d'atomes d'un seul de ces 11 oxides, on connaîtra le nombre d'atomes de tous les autres.

Tout ce qui précède annonce que nous possédons des moyens suffisans pour apprendre à connaître d'une manière indirecte le nombre d'atomes de tous les oxides; mais il n'en est pas ainsi, et il nous reste encore beaucoup de doutes à cet égard; ce qui provient de la difficulté qu'on éprouve à déterminer avec certitude le nombre d'atomes des radicaux. En considérant les com-

binaisons de l'hydrogène, du nitrogène, du chlore et de l'iode, nous trouvons qu'elles sont pour la plupart composées de 2 atomes de radical et de 1, 2, 3 et 5 atomes d'oxigène. Ce rapport nous conduit naturellement à présumer que, de même que le premier oxide de ces corps est composé de 2 atomes de radical et d'un atome d'oxigène, toutes les séries d'oxidation commencent par ce rapport. D'un autre côté, si l'on compare les degrés d'oxidation du soufre, qui présentent les multiples 1, 2, 2 $\frac{1}{2}$ et 3, on arrive à ce résultat assez certain, que dans le premier, le second et le quatrième terme, un atome de radical est combiné avec 1, 2 et 3 atomes d'oxigène, et que dans le troisième terme, 2 atomes de soufre sont combinés avec 5 atomes d'oxigène; ce qui établit une analogie de composition entre l'acide hyposulfurique et les acides nitrique, chlorique et iodique. Si, dans ces acides du soufre, il y avait 2 atomes de radical au lieu d'un, l'acide hyposulfurique serait composé de 4 atomes de soufre et de 5 atomes d'oxigène, rapport qui est sans exemple dans toute la nature inorganique. Mais il nous est facile d'écarter dans ce cas toute incertitude. En effet, l'atome du soufre peut aussi bien être déterminé à l'aide des combinaisons dans lesquelles il joue le rôle d'élément électronégatif, c'est-à-dire au moyen des sulfides, des sulfobases et des sulfosels dans lesquels il entre comme corps négatif; et comme on doit suivre les mêmes règles pour déterminer les atomes du soufre, que pour déterminer les atomes de l'oxigène, et que dans ce cas on obtient pour résultat le même poids de l'atome du soufre que lorsqu'on considère l'acide sulfurique comme composé d'un atome de soufre et de 3 atomes d'oxigène; cette question se résout de manière à ne laisser aucune incertitude. Il résulte de là que nous avons deux séries d'oxidation. L'une, que j'appellerai la *série du nitrogène*, peut être exprimée par la formule $2\,R + O$, $R + O$, $2\,R + 3\,O$ (1),

(1) C'est à dessein que j'ai omis le degré $R + 2\,O$ que les chimistes français appellent *acide nitreux*; en effet, cet acide pré-

2 R + 5 O, formule dans laquelle R est égal à un atome de radical et O à un atome d'oxigène. L'autre série, que j'appellerai la *série du soufre*, est formée par R + O, R + 2 O, R + 3 O, etc. (1). Nos expériences s'étendent assez loin pour que nous puissions affirmer que la série d'oxidation d'un corps suivra une des règles précédentes. Mais jusqu'à présent il n'a pas été possible d'assigner à la plupart des corps, d'une manière positive, la série à laquelle ils appartiennent. Nous verrons plus bas que plusieurs circonstances font présumer que la série du nitrogène est la plus générale; en revanche, celle du soufre offre tant d'avantages, sous le rapport de la simplicité des calculs, que je lui avais donné la préférence dans mes premiers mémoires sur ce sujet, jusqu'au moment où il a été, sinon prouvé, du moins rendu très-probable que ce n'est pas la véritable. Toutes les fois qu'il a fallu choisir une série, et que la série n'est pas positivement indiquée, j'ai choisi celle du soufre. La seule faute qu'on commet dans ce cas, c'est que le poids du radical est exprimé par un nombre double de celui qui représente sa valeur réelle; mais comme ce nombre ne varie jamais, cette circonstance n'exerce aucune influence sur la justesse des calculs.

Je vais maintenant citer quelques-unes des considérations qui doivent nous guider dans le choix de la série.

Recherche sur la série d'oxidation du carbone.

---

sente des phénomènes de composition et de décomposition qui prouvent qu'il est composé d'un atome de gaz oxide nitrique combiné avec un atome d'acide nitrique, c'est-à-dire de trois atomes de nitrogène et de six atomes d'oxigène.

(1) Mon intention n'est pas d'énoncer qu'il existe dans la nature deux séries; il s'agit seulement d'indiquer le résultat auquel on arrive, quand on part de connaissances positives pour éclaircir ce qui ne peut être déterminé par des expériences directes. Aussi je regarde comme très-probable que les membres qui manquent dans la série du soufre, et qui rendraient cette série égale à celle du nitrogène, savoir 2 R + O et 2 R + 3 O, seront découverts par la suite.

Le carbone a trois degrés d'oxidation, qui sont entre eux comme les nombres 1, 1 $\frac{1}{2}$ et 2, ou comme 2, 3 et 4. Plusieurs causes parlent si haut contre l'hypothèse d'après laquelle l'oxide carbonique contiendrait deux, et l'acide carbonique quatre atomes d'oxigène, que je ne crois pas nécessaire de la prendre en considération. Reste donc à savoir si l'oxide carbonique est égal R + O, ou 2 R + O. L'une et l'autre manière de voir a de puissantes raisons en sa faveur. Si le gaz oxide carbonique est égal R + O, l'acide oxalique doit être égal 4 R + 3 O; certes la nature inorganique n'offre aucun exemple d'une composition pareille; mais l'acide oxalique est un produit de matières organiques, et, considérée sous ce rapport, une telle composition n'a rien d'extraordinaire. Un volume de gaz oxigène se transforme en deux volumes de gaz oxide carbonique, ce qui doit avoir lieu, soit que deux volumes de vapeur de carbone se combinent avec un volume de gaz oxigène, et se condensent de manière à produire deux volumes; soit qu'un volume d'un élément se combine avec un volume de l'autre, sans aucune condensation, ainsi que cela arrive ordinairement. Mais si le gaz acide carbonique est composé d'un volume de vapeur de carbone, et d'un volume de gaz oxigène, il faut admettre que ses élémens sont condensés de moitié, puisqu'il occupe seulement le volume du gaz oxigène; si au contraire il est composé de deux volumes de gaz oxigène et d'un volume de vapeur de carbone, condensés à deux volumes, cette proportion s'accorde avec un rapport ordinaire. Nous voyons en outre que l'acide carbonique contient, dans ses combinaisons les plus stables avec les alcalis et les terres alcalines, deux fois autant d'oxigène que la base, ce qui vient à l'appui de l'hypothèse d'après laquelle l'acide carbonique contient deux atomes d'oxigène. Si l'on considère maintenant toutes les probabilités en faveur de l'une ou de l'autre série, on trouvera que la série R+O, 2 R + 3 O, R + 2 O l'emporte.

L'*arsenic* et le *phosphore* ont la même série d'oxi-

dation que le nitrogène, savoir, 2, 3 et 5; car les sulfures d'arsenic présentent le degré de combinaison (sulfide hyparsénieux ou réalgar), qui manque aux oxides. Il s'agit donc de savoir si ces acides contiennent 2 atomes de radical, ou s'ils n'en contiennent qu'un seul: ce n'est pas comme conséquence nécessaire de la série, qu'on admet dans les acides 2 atomes de radical sur 3 et 5 atomes d'oxigène; mais, dans aucun des cas qui ont été déterminés jusqu'à présent, on n'a trouvé 1 atome de radical. Les cas qui restent à déterminer sont justement ceux dont il s'agit (le phosphore et l'arsenic), ainsi que les acides antimonique et manganique. On devrait pouvoir conclure du connu sur l'inconnu. Mais, d'un autre côté, il ne faut pas oublier la circonstance suivante, qui pourrait prouver le contraire; savoir, que les acides nitrique, chlorique, iodique et hyposulfurique saturent une quantité de base dont l'oxigène est égale à $\frac{1}{5}$ de celui de l'acide; les acides arsenique et phosphorique, au contraire, saturent une quantité de base dont l'oxigène est égal à $\frac{2}{5}$ de celui de l'acide, ou double de celui des acides précédens; ils sont isomorphes l'un avec l'autre, mais ils ne le sont pas avec un des acides précités. Cette différence pourrait provenir de ce que dans ces acides le rapport du radical à l'oxigène n'est pas le même que dans les acides nitrique et chlorique. Cependant je regarde comme préférable l'idée qui consiste à admettre la présence de 2 atomes de radical dans les acides inorganiques qui contiennent 5 atomes d'oxigène, d'autant plus que dans la série du soufre, l'acide hyposulfurique qui renferme 5 atomes d'oxigène, contient également 2 atomes de radical; par conséquent, j'admets que, dans ces acides, les nombres atomiques 5 : 2 s'accompagnent constamment, et je m'en tiendrai à cette manière de voir jusqu'à ce qu'un exemple bien constaté prouve que l'opinion contraire est préférable.

La détermination de la série d'oxidation des métaux électropositifs constitue un des points les plus importans de la doctrine atomique. J'ai dit plus haut

que plusieurs oxides métalliques, qui jouent le rôle de bases fortes, sont isomorphes avec les terres alcalines, tandis que les oxides ferrique, manganique et chromique sont isomorphes avec l'alumine. Il résulte de l'isomorphie, que des corps combustibles qui sont isomorphes quand ils se trouvent combinés avec un certain nombre d'atomes d'oxigène, continuent de l'être, quand ils se combinent avec un autre nombre égal d'atomes d'oxigène. C'est pour cela que non-seulement l'alumine et l'oxide chromique, mais aussi leurs radicaux font partie des corps isomorphes précédemment cités. Nous ignorons pourquoi tous les corps ne présentent pas un même nombre de degrés d'oxidation, ou des degrés correspondans; mais on peut considérer les degrés d'oxidation que nous trouvons dans les corps isomorphes, comme communs à tous, ou plutôt admettre que les uns présentent les supplémens des degrés qui manquent aux autres. En partant de là, pour considérer les quantités relatives d'oxigène, qui se combinent avec ces corps, nous trouvons les multiples suivans :

1 Dans l'oxide cuivreux;
2 Dans les oxides cuivrique, ferreux, etc.;
3 Dans les oxides ferrique, manganique, plombique, etc.;
4 Dans les suroxides de plomb, de manganèse;
5 Dans l'acide manganique.

Si nous considérons maintenant les degrés de sulfuration du fer (page 257 du 3e vol.), à l'exception du premier, nous y trouvons les multiples 1, 2, 3 et 4, et les degrés 2 et 3 de la série des sulfures correspondant aux 2 et 3 de la série des oxides. Les données précédentes portent à faire regarder ces multiples comme l'expression du nombre exact d'atomes de soufre et d'oxigène combinés avec un atome de radical : aussi les ai-je pendant long-temps pris pour base des calculs par lesquels j'ai déterminé les atomes de ces corps, sans néanmoins perdre de vue les circonstances qui

paraissent leur être contraires ; et en convenant des erreurs que j'aurais pu commettre (1). De nouvelles expériences, et surtout aussi l'application des résultats de l'isomorphie, inconnus à cette époque, m'ont déterminé à changer de manière de voir ; ainsi, au lieu de considérer la série précitée comme composée d'un atome de radical et de 1, 2, 3, 4 et 5 atomes d'oxigène, je la regarde maintenant comme composée de 2 R + O, R + O, 2 R + 3 O, R + 2 O, 2 R + 5 O, c'est-à-dire que j'adopte pour les métaux électropositifs la série d'oxidation du nitrogène, et non celle du soufre, telle que nous la connaissons présentement. Les rapports que j'avais adoptés anciennement éprouvent ainsi un changement qui porte principalement sur le poids de l'atome des métaux électropositifs qui se trouve réduit de moitié.

Voici les raisons qui m'ont déterminé à considérer la série du nitrogène comme la plus exacte.

1° Cette série ne suppose pas une aussi grande prépondérance dans les atomes de l'oxigène, ou en général dans les atomes de l'élément électronégatif, ni dans plusieurs métaux un aussi grand nombre de degrés de combinaison qui manquent ou restent à découvrir. Tant qu'on admettait la présence de l'oxigène dans le chlore, les degrés supérieurs d'oxidation de ce corps offraient des exemples de combinaisons contenant un grand nombre d'atomes d'oxigène ; nous avons vu précédemment que même l'acide oxichlorique ne renferme que sept atomes d'oxigène sur deux atomes de radical ; et si nous adoptons la série d'oxidation du nitrogène pour les métaux en général, nous trouvons qu'à l'exception de l'acide osmique et des acides oxichlorique et oximanganique, 3 atomes d'oxigène et 1 atome de radical forment le plus haut degré d'oxidation que nous connaissions.

2° Les premiers degrés d'oxidation de quelques mé-

(1) Je renvoie, à cet égard, à l'opuscule intitulé : Essai sur la théorie des proportions chimiques, etc. Paris, 1819. Introduct., p. xv, etc.

taux, tels que le zinc, le plomb, le bismuth, le cuivre et le mercure, ne s'unissent point aux acides, ou ne se combinent avec eux que sous certaines conditions; mais, dans tous les cas, cet oxide est décomposé par les acides forts qui, tels que l'acide sulfurique, ne peuvent pas les porter à un plus haut degré d'oxidation; on obtient, d'une part, du métal réduit, et de l'autre le degré suivant d'oxidation, qui se combine avec l'acide; dans ce cas il est plus conforme aux probabilités d'admettre que $2R + O$ sépare un R, et que l'affinité la plus forte est en $R + O$, que de supposer que de deux atomes $R + O$, l'un abandonne son oxigène à l'autre, pour donner naissance à un R et $R + 2O$, dont la composition reposerait sur l'affinité la plus forte. Cependant toutes ces probabilités ne seraient pas suffisantes en elles-mêmes pour décider la question.

3° A l'occasion de leur excellent travail sur la chaleur, Dulong et Petit firent différentes recherches sur la chaleur spécifique de plusieurs métaux: ils trouvèrent que cette chaleur allait en diminuant dans la même proportion que le poids des atomes augmentait, en sorte qu'en multipliant les chaleurs spécifiques par le poids des atomes, on obtient un produit constant. Mais on n'arrivait à ce résultat qu'autant que le poids des atomes de ces métaux était pris tel qu'il ressort de la série que je viens d'adopter. L'atome du soufre, dont je crois le poids connu avec certitude (à quelques doutes près que laissent les dernières décimales), servait de terme de comparaison. En adoptant pour ces métaux la série d'oxidation du nitrogène, le produit de leur poids atomique multiplié par leur chaleur spécifique, est égal au produit du poids de l'atome du soufre, multiplié par la chaleur spécifique de ce corps. Si au contraire on adopte la série d'oxidation du soufre, on arrive au poids atomique double, et le produit de la multiplication du poids atomique par la chaleur spécifique, devient double de celui du soufre. Cette circonstance fournit une raison convaincante pour diminuer de moi-

tié le poids des autres atomes, en supposant que celui du soufre est connu.

Voici les résultats obtenus par Dulong et Petit.

Corps simples.	Chaleur spécifique.	Poids des atomes.	Produits du poids de chaque atome par la capacité correspondante.
Soufre.....	0,1880	201,15	0,3790
Or.....	0,0298	1243,0	0,3704
Platine.....	0,0314	1215,2	0,3816
Étain.....	0,0514	735,3	0,3779
Bismuth.....	0,0288	1330,4	0,3835
Cuivre.....	0,0949	395,7	0,3755
Plomb.....	0,0293	1294,5	0,3793
Zinc.....	0,0927	403,2	0,3738
Nickel.....	0,1035	369,7	0,3826
Fer.....	0,1100	339,2	0,3731

Les différences qui existent entre les nombres de la troisième colonne sont trop faibles pour que, dans les cas mentionnés, on ne puisse pas regarder comme constant le rapport entre la chaleur spécifique et le poids des atomes.

On peut se demander à cet égard si ce rapport est tellement constant, qu'on puisse trouver le poids atomique de tout corps simple dont la chaleur spécifique est connue. Je ne pense pas que l'état actuel de nos connaissances permette de résoudre cette question ; parmi les corps soumis à l'expérience, Dulong et Petit en ont trouvé plusieurs qui ne présentaient pas ce rapport. L'arsenic et l'antimoine, par exemple, ne donnaient point de résultats semblables. L'argent et le tellure donnaient un produit double de celui qu'on aurait dû obtenir selon toute probabilité, et le cobalt, qui est isomorphe avec plusieurs des métaux qui sont désignés dans le tableau précédent, qui a la même série d'oxidation, et dont l'atome devrait être aussi bien connu que celui de ces métaux, donnait pour produit de la multiplication du poids de son atome par sa chaleur spécifi-

que, un nombre une fois et demie aussi grand que celui auquel on devait s'attendre. Or, si le résultat déduit de la chaleur spécifique était le véritable, la série d'oxidation du cobalt serait $3R + 2O$, $R + O$, $3R + 4O$, et $3R + 2O$ représenterait l'oxide cobaltique; mais, dans l'état actuel de la science, un pareil rapport est contraire à toutes les probabilités. Le physicien qui continuerait le travail de Dulong et Petit rendrait de grands services à la science.

4° Lorsqu'on examine la série d'oxidation du chrôme, on arrive à ce résultat singulier, que, tandis que l'oxigène de l'acide chromique est à celui de l'oxide chromique comme 2 : 1, la capacité de saturation de cet acide est égal à $\frac{1}{3}$ de son oxigène, ce qui annonce trois atomes d'oxigène; mais, d'un autre côté, on sait, par les expériences de Mitscherlich, que non-seulement l'acide chromique est isomorphe avec l'acide sulfurique, mais aussi que l'oxide chromique est isomorphe avec les oxides ferrique, manganique et aluminique, et qu'il renferme par conséquent 3 atomes d'oxigène: or, on est parvenu à prouver que l'acide et l'oxide contiennent 3 atomes d'oxigène: donc la cause du rapport multiple de 1 : 2, ne peut provenir que de ce que l'acide chromique est $R + 3O$, tandis que l'oxide chromique est $2R + 3O$, rapport qui s'accorde parfaitement avec la composition des oxides ferrique et manganique, telle qu'elle dérive de la série précédente.

J'avoue franchement que les modes de combinaison du chrôme et du manganèse m'ont principalement déterminé à choisir la série du nitrogène comme étant, selon toute probabilité, la plus juste, et à abandonner celle que j'avais adoptée auparavant, et qui paraît être plus simple. Cette dernière peut également être bonne si, par les raisons citées plus haut, le nombre des atomes simples dans les atomes composés, n'est pas aussi simple que le calcul l'indique, et que, par exemple, le rapport exprimé $R+O$ consiste en $2R+2O$. Je doute fort que cette question puisse être éclaircie par l'expérience ; mais la conjecture qu'il n'existe

point de combinaison d'un atome avec un atome, quoiqu'elle soit contraire à nos calculs, pourra par la suite prendre quelque consistance, en ce qu'un atome composé de deux sphères n'aurait qu'une dimension linéaire, tandis que des corps composés de 3, 4, 5, 6, etc., sphères, contiennent, pour ainsi dire, le germe de la figure mathématique déterminée, qui se présente avec tant de régularité dans leurs cristaux.

Il résulte de ce qui précède, que nous considérons les bases fortes comme étant composées d'un atome de radical et d'un atome d'oxigène; c'est ce rapport qui nous servira de point de départ, pour déterminer le poids atomique des radicaux.

V. *Sur la manière de déterminer les poids relatifs des atomes simples, et de les mettre en rapport les uns avec les autres.*

Une des méthodes les plus simples, pour déterminer les poids relatifs des atomes, consiste à peser, avec beaucoup d'exactitude, les corps à l'état de gaz, et à comparer leurs densités. Mais cette méthode ne peut être employée que pour un petit nombre de corps; en outre, pour arriver à un résultat exact, il faut l'exécuter avec une grande habileté, et diriger sans cesse l'attention sur toutes les difficultés qu'on a à surmonter. Parmi ces difficultés, nous citerons celle d'obtenir un gaz à l'état de pureté parfaite, et exempt de gaz étrangers, d'air et de vapeur d'eau; et celle de maintenir le gaz, pendant la pesée, au même degré de tension que l'air extérieur, difficulté qui est encore augmentée par un fait nouvellement découvert, et qui consiste en ce que des gaz coercibles, surtout ceux qui sont plus faciles à condenser, paraissent être comprimés par la seule pression de l'air, plus que les gaz permanens. On est parvenu à déterminer par ce moyen, avec assez d'exactitude, les gaz oxigène, nitrogène et hydrogène, parce que ces gaz sont sans action sur les robinets métalliques des vases et sur la graisse avec laquelle on recouvre ces robinets, pour

qu'ils ferment bien. Le poids atomique du carbone a été déduit du résultat de la pesée du gaz acide carbonique, qui renferme un volume de gaz oxigène égal au sien, et dans lequel tout ce qui excède le poids de l'oxigène consiste en carbone. Les gaz qui sont facilement altérés, ou qui attaquent aisément les robinets ou sont absorbés par la graisse, tels que les gaz chlore, sulfide et phosphure hydriques, et les gaz acides en général, peuvent être pesés d'une manière approximative, mais le résultat ainsi obtenu n'approche jamais de l'exactitude que l'on peut atteindre par la détermination du poids atomique des corps solides ou de quelques corps liquides, au moyen de bonnes analyses ou synthèses.

La méthode la plus ordinaire, pour trouver le poids atomique des corps, consiste à analyser avec la plus grande exactitude leurs combinaisons avec l'oxigène, en supposant d'ailleurs qu'on connaisse, d'après ce que j'ai dit plus haut, le nombre relatif des atomes qui entrent dans les combinaisons. Si elle consiste, par exemple, en 3 atomes d'oxigène et 1 atome de radical, le poids d'un atome d'oxigène est à celui d'un atome de radical, comme $\frac{1}{3}$ de la quantité d'oxigène trouvée, est à la quantité totale du radical, ou à la moitié de cette quantité, si l'atome de l'oxide est composé de 3 atomes d'oxigène et de 2 atomes de radical.

Pour établir un rapport déterminé entre les poids des atomes, on prend pour unité un de ces poids, et on compare les autres avec cette unité, à laquelle on les rend tous proportionnels; on procède donc absolument comme quand on compare la densité d'un corps à celle de l'eau, prise pour unité.

Les chimistes se sont partagés dans le choix du corps qui représente l'unité : les uns ont adopté l'oxigène, les autres l'hydrogène.

Dalton, qui le premier a établi une semblable comparaison, a pris l'*hydrogène* pour unité, parce que le poids atomique de ce corps est le plus petit de tous. Depuis ce temps, beaucoup d'autres chimistes ont suivi l'exemple de Dalton, et il a acquis

une espèce de légitimité par l'observation de Prout, d'après laquelle les poids atomiques des corps, tels qu'ils résultent d'essais directs, s'approchent tellement des multiples, par un nombre entier, du poids atomique de l'hydrogène, que la différence pourrait fort bien provenir de fautes commises dans les expériences. Prout admit comme base de son calcul, que le poids atomique de l'hydrogène était égal à 2 volumes de gaz hydrogène; et si son observation est fondée, les poids atomiques de tous les corps doivent être divisibles, sans reste, par la somme qui exprime le poids de deux atomes d'hydrogène, et la densité de tous les gaz doit être divisible, sans reste, par la densité double du gaz hydrogène. Maintenant, si nous cherchons à vérifier son observation, nous trouvons que la pesanteur spécifique du gaz hydrogène étant égale à 0,0688, et le nombre double ou 0,1376 étant pris pour diviseur, on obtient les quotiens suivans; savoir : pour le nitrogène dont la densité est égale à 0,976, le quotient 7,09; pour le gaz acide carbonique dont la densité est de 1,524, le quotient 11,075; pour le gaz oxigène, le quotient 8,014, et pour le chlore, dont la densité est de 2,4252, le quotient 17,62. En admettant que dans les trois premiers quotiens les différences sont dues à des fautes d'observation, cette différence est trop grande dans le nombre du chlore, pour qu'on puisse l'attribuer à une faute d'observation, même en supposant qu'il y ait eu erreur dans la pesée du chlore et dans celle de l'hydrogène. Par la comparaison avec le poids de l'hydrogène à volumes égaux, la faute ne disparaît pas. Un semblable rapport multiple, entre le poids atomique de l'hydrogène et celui des autres corps, ne repose par sur des bases qui permettent de l'adopter *à priori;* il faut prouver, par des faits, qu'il se trouve dans l'atome de chaque corps. Au lieu d'attendre le résultat d'un semblable examen, plusieurs chimistes se sont contentés de l'apparence pour admettre comme un fait positif l'hypothèse de Prout, et ils sont partis de là pour dresser des tables. Cependant comme le poids atomique de l'hydrogène doit être

un sous-multiple de celui de l'oxigène, il faut que le premier soit exactement $\frac{1}{8}$ du dernier, nombre duquel les résultats de l'expérience approchent de très-près, comme nous venons de le voir; et si le $\frac{1}{8}$ n'était pas le nombre exact, on ne pourrait, dans cette hypothèse, admettre qu'un septième ou un neuvième tout juste. Donc une différence entre un résultat trouvé par l'expérience et un résultat calculé, d'après l'hypothèse des multiples, ne saurait être expliquée par une petite erreur dans le poids atomique de l'hydrogène, erreur qui serait ensuite agrandie par les multiples. Il suit de-là que si l'hypothèse de Prout est fondée, les poids atomiques des corps, comparés à celui de l'oxigène pris, = 100 (comme j'ai l'usage de le faire), doivent finir par un des nombres suivans, savoir : 12,5 ($= \frac{100}{8}$); 25; 37,5; 50; 62,5; 75; 87,5; 100, et que les résultats d'expériences bien faites s'approcheront nécessairement d'un nombre terminé par un des chiffres précédens. Sous ce point de vue, j'ai examiné de nouveau le poids atomique du plomb, que, dans mes expériences antérieures, j'avais trouvé = 1294,498, par conséquent entre les deux derniers nombres et la série précédente. J'ai tâché d'apporter dans mes expériences autant d'exactitude que le permettent nos moyens actuels. Or les résultats de six expériences, dans lesquelles de l'oxide plombique pur a été réduit à l'état métallique par du gaz hydrogène également pur, variaient entre les nombre extrêmes 1293,17 et 1295,6. Donc quelques-unes de ces expériences approchent d'un nombre qui n'appartient pas à la série citée plus haut. Il est donc permis de dire que l'hypothèse d'après laquelle les poids des atomes de tous les corps sont des multiples de celui de l'hydrogène, n'est pas suffisamment appuyée par l'expérience, pour qu'on puisse la regarder comme une vérité constatée. Cependant la plupart des auteurs anglais la considèrent comme telle, et s'y conforment pour corriger les résultats de l'expérience. Thomson a publié un grand ouvrage dans l'intention de prouver, par des expériences, que cette hypothèse était conforme à la vérité. Il a réduit les poids atomiques à

des multiples de celui de l'hydrogène, puis il a pris des substances qui se décomposent mutuellement, et il les a mêlées dans des rapports tirés de ces poids atomiques, pour prouver que la décomposition était toujours complète. Ainsi il a trouvé que des dissolutions de sulfate potassique et de chlorure barytique, mêlées dans ce rapport, se décomposent sans laisser, dans le liquide, des traces d'acide sulfurique ou de baryte. Mais il est prouvé que les expériences de Thomson sont inexactes. J'ai même trouvé que le liquide précité, provenant d'un mélange fait dans les proportions des poids atomiques, contient jusqu'à 2 $\frac{1}{2}$ pour cent du poids employé de chlorure barytique non décomposé.

L'autre méthode pour comparer les poids atomiques consiste à prendre pour unité le poids de l'atome de l'*oxigène*. Je préfère cette dernière méthode, parce que la plupart des corps dont le chimiste s'occupe, sont des oxides ou des combinaisons avec des oxides, et, qu'en l'adoptant, les calculs se trouvent singulièrement simplifiés, puisqu'il suffit alors d'ajouter 100, 200, 300, etc. à l'atome du radical, pour avoir les poids des oxides. Ceux qui prennent pour unité l'atome du gaz hydrogène n'ont pas cette facilité; ils prennent l'atome d'oxigène pour 8 ou pour 16, suivant qu'ils comparent le poids de l'oxigène avec 2 ou avec 1 atome d'hydrogène. Dès-lors on est obligé de multiplier ce nombre par 2, 3 ou 5, pour obtenir le poids des atomes d'oxigène qu'il faut ajouter à celui du radical. Par conséquent, le gaz oxigène, pris pour unité, présente, sous le rapport de la simplicité et de la facilité des calculs, de grands avantages, qu'il conserverait même quand le rapport multiple du poids atomique de l'hydrogène, dont j'ai parlé, aurait été confirmé.

J'admets que le poids de l'atome de l'oxigène est égal à 100. On a objecté que les nombres ainsi obtenus étaient trop grands. Mais cette objection est dépourvue de fondement, attendu que toute fraction décimale doit être d'une certaine grandeur pour approcher autant que possible de la vérité. Dans les cas où l'on n'a pas

besoin d'une grande exactitude, on peut, suivant la règle connue, diminuer le nombre des chiffres, et n'en conserver que les deux premiers. Il est au contraire impossible d'employer un nombre aussi petit, quand on tient à arriver à un résultat exact. Les auteurs anglais ajoutent beaucoup de prix aux nombres courts et faciles à retenir, et en adoptant comme prouvée l'hypothèse susmentionnée de Prout, ils se débarrassent de toutes les fractions. Mais il me paraît peu convenable d'abréger les nombre aux dépens de l'exactitude, afin de les rendre plus faciles à retenir; en effet, il est bien rare que l'on soit obligé de s'en tenir à sa mémoire pour faire un calcul chimique, et quand il s'agit d'un calcul exact on ne doit jamais le faire.

VI. *Sur la manière de déterminer, par des formules, la composition des corps, tant sous le rapport de leurs élémens, que sous celui du nombre de leurs atomes.*

Nous avons vu, par des exemples donnés dans l'article précédent, combien les symboles des radicaux et de l'oxigène facilitent l'exposition des différentes séries d'oxidation. Pour rendre cet usage général, il suffit de donner à chaque corps un signe particulier, qui représente le poids relatif de son atome. Nous choisissons pour signe les lettres initiales des noms latins des corps. Quand les noms de plusieurs corps ont la même initiale, on y ajoute la première lettre qui ne leur est pas commune. Par exemple, C signifie carbone, Cl = Chlore, Cr = Chrôme, Cu = Cuivre, Co = Cobalt. On n'ajoute aucune autre lettre aux initiales des métalloïdes, même quand leurs noms commencent par les mêmes lettres que celles de quelques métaux; de cette règle il faut excepter le chlore, le brome et le silicium, parce que leurs noms ont les mêmes initiales que le carbone, le bore et le soufre.

Le nombre des atomes est désigné par des chiffres. Un chiffre à gauche multiplie tous les atomes placés à

sa droite, jusqu'au premier + ou jusqu'à la fin de la formule. Un petit chiffre placé à la droite de la lettre, en haut, comme un exposant algébrique, multiplie seulement les poids atomiques placés à gauche. Par exemple, $S^2\ O^5$ signifie un atome d'acide hyposulfurique, et $2\ S^2\ O^5$ signifie deux atomes du même acide.

Dans tous les cas où 2 atomes du radical se combinent avec 1, 3 ou 5 atomes d'oxigène, comme par exemple ici le soufre, la clarté de la formule se trouve augmentée de beaucoup, quand on a un signe particulier pour les atomes doubles. Le signe le plus naturel serait de doubler les initiales, de telle manière qu'elles resteraient liées, et formeraient *un signe* et non *deux*. Mais j'ai trouvé que ces formules se désignaient avec plus de facilité, et tout autant de clarté, en faisant passer une ligne droite à travers l'initiale, qui doit représenter deux atomes. Cette ligne se place dans le tiers inférieur de la lettre : ainsi P signifie un atome, P un double atome de phosphore, As un atome, As un double atome d'arsenic.

Les atomes composé du premier ordre sont désignés comme il suit : $Cu\ O + S\ O^3$ veut dire sulfate cuivrique, et $Fe\ O^3 + 3\ S\ O^3$ sulfate ferrique. Mais lorsqu'il s'agit d'exprimer la composition d'un sel double, c'est-à-dire d'un atome composé du second ordre, la formule deviendrait de cette manière longue et obscure, et comme ces atomes du second ordre ne sont ordinairement que des oxisels ou des sulfosels, il est facile d'indiquer le nombre des atomes d'oxigène par des points qui se placent au-dessus des radicaux; on peut également indiquer le nombre des atomes du soufre par des virgules, si l'on croit qu'il en résulte de l'avantage. Ainsi, on désignera le sulfate cuivrique par $\dot{Cu}\ \dddot{S}$, le sulfate ferrique par $\dddot{Fe}\ \dddot{S}^3$, l'alun par $\dot{K}\ \dddot{S}^4 + \dddot{Al}\ \dddot{S}^3 + 24\ \dot{H}$. De la même manière $\dot{K}$ peut désigner le sulfure potassique et $\dot{K}\ \dddot{Mo}$ le sulfomolybdate potassique.

Pour mettre en harmonie toutes les parties de ce

système de formules, on peut employer des symboles analogues pour tous les corps basigènes, et désigner le sélénium par — et le tellure par +, comme on le voit dans l'exemple suivant :

$\dot{K}\,\dddot{Mo}$ Oximolybdate potassique.
$\dot{K}\,\dddot{Mo}$ Sulfomolybdate potassique.
$\dot{K}\,\dddot{Mo}$ Sélénimolybdate potassique.
$\dot{K}\,\dddot{Mo}$ Tellurimolybdate potassique.

Ordinairement je commence les formules par l'élément électropositif, et je les termine par l'élément électronégatif.

Voici les symboles par lesquels on désigne chaque corps simple :

O	Oxigène.	B	Bore.
H	Hydrogène.	Si	Silicium.
N	Nitrogène.	Se	Sélénium.
S	Soufre.	As	Arsenic.
P	Phosphore.	Cr	Chrome.
Cl	Chlore.	Mo	Molybdène.
Br	Brome.	W	Tungstène (wolfram).
I	Iode.	Sb	Antimoine (stibium).
F	Fluor.	Te	Tellure.
C	Carbone.	Co	Cobalt
Ta	Tantale.	Ni	Nickel.
Ti	Titane.	Fe	Fer.
Os	Osmium.	M	Manganèse.
Au	Or	Ce	Cérium.
I	Iridium.	Al	Aluminium.
R	Rhodium.	Zr	Zirconium.
Pt	Platine.	Th	Thorium.
Pd	Palladium.	Y	Yttrium.
Hg	Mercure.	G	Glucium.
Ag	Argent.	Mg	Magnésium.
Cu	Cuivre.	Ca	Calcium.
U	Urane.	Sr	Strontium.

Bi	Bismuth.	Ba	Barium.
Sn	Étain.	L	Lithium.
Pb	Plomb.	Na	Sodium (natrium).
Cd	Cadmium.	K	Potassium (kalium).
Zn	Zinc.		

Ces initiales sont tirées de la nomenclature latine, qui est commune aux naturalistes de tous les pays, et peut servir à tous, sans qu'il soit nécessaire de la changer suivant la langue. On ne saurait contester que la langue latine présente sous ce rapport un grand avantage, et la plupart des savans qui ont adopté ces formules en conviennent. Un auteur français (1) a eu assez d'amour-propre national, pour changer ces initiales contre celles de la langue française. Si les auteurs anglais, allemands et italiens imitaient cet exemple, ces formules perdraient beaucoup en clarté et précision, sans aucun avantage. Mais l'esprit éclairé de la plupart des véritables naturalistes nous fait espérer qu'ils ne sacrifieront pas ces avantages réels à une vanité puérile. « La science, comme l'a très-bien dit Humphry Davy (2), appartient au monde entier; elle n'est pas le patrimoine d'un pays ou d'une époque » (3).

---

(1) Beudant, *Essai d'un Cours élémentaire et général des sciences physiques.* (Minéralogie.)

(2) Dans le discours qu'il prononça comme président de la Société royale de Londres, qui décerna la médaille de Copley à M. Arago, pour sa découverte de l'état magnétique du cuivre en rotation : « Science, like that nature to which it belongs, is neither limited by time nor space, it belongs to the world and is of no country and of no age. »

(3) Qu'il me soit permis de répondre à quelques objections qu'on a faites contre l'emploi de ces formules pour la désignation de la composition atomique des corps. On a dit qu'elles manquaient de clarté, induisaient en erreur, et n'offraient aucun avantage. Certes, elles ne sont obscures que tant qu'on n'est pas familier avec leur signification; et une fois qu'on sait les interpréter, il n'y a rien de plus facile que de les comprendre. Dans aucun cas elles ne peuvent induire en erreur, puisqu'elles sont

VII. *Sur le poids des atomes des corps simples.*

Pour déterminer les poids relatifs des atomes, j'ai fait la plupart des expériences que je vais indiquer. Personne, j'espère, ne me blâmera d'avoir préféré les résultats de mes propres expériences à ceux des autres. Je connais très-bien tous les soins que j'ai mis à obtenir un résultat exact; mais malgré toute la considération que j'ai pour les travaux des autres chimistes, je ne puis pas savoir aussi bien quel degré d'attention ils ont apporté à leurs expériences. Dans les cas où le poids des atomes a été déduit d'expériences étrangères, j'ai indiqué le nom de l'auteur.

---

la simple expression de la composition d'un corps, suivant l'idée de celui qui a fait la formule. Si cette idée manque de justesse, elle induira en erreur, de quelque manière qu'on l'exprime; la formule n'y contribue en rien. On a aussi dit que ces formules produisaient un effet désagréable sur le mathématicien, parce que le nombre connu dans l'algèbre sous le nom d'exposant, et qui est placé en haut sur la droite, a une valeur plus grande que dans ces formules, et qu'il fallait avant tout reconnaître les droits des mathématiciens; une semblable objection ne mérite pas d'être réfutée. La lettre P a la valeur d'un R dans les langues grecque et russe; et, en lisant un livre, il est aussi facile de se tromper relativement à la signification de cette lettre, qu'on peut se tromper dans les sciences relativement à la valeur d'un signe. Pour ce qui concerne l'objection de l'inutilité, il suffit de citer un exemple, pour prouver combien on peut exprimer avec ces formules, et combien l'expression est claire : $\dot{K}\,\dddot{S}^{4} + \dddot{Al}\,\dddot{S}^{4} + 24\,\dot{H}$ est, comme nous l'avons vu plus haut, la formule qui exprime la composition de l'alun. Elle fait voir, que dans ce sel un atome de potassium est combiné avec 2 atomes (ou un atome double) d'aluminium, 4 atomes de soufre, 48 atomes d'hydrogène et 40 atomes d'oxigène; qu'un atome de potasse est combiné avec un atome d'alumine, 4 atomes d'acide sulfurique et 24 atomes d'eau, ou qu'un atome de sulfate potassique est combiné avec un atome de sulfate aluminique et que les deux sels sont neutres, c'est-à-dire au degré de saturation où l'acide contient trois fois autant d'oxigène que la base; que l'oxigène de l'alumine est triple de celui de la potasse; que l'oxigène de l'acide sulfurique est 12 fois celui de la potasse, et 4 fois celui de l'alumine; que l'oxigène de l'eau est 24 fois

1. *Oxigène.* Ainsi que je l'ai déja dit, le poids de son atome est désigné par 100. D'après les expériences que j'ai faites de concert avec Dulong, la densité de ce gaz est de 1,026, et celle du gaz hydrogène de 0,0688; il résulte de là qu'en prenant pour unité l'atome double de l'hydrogène, celui de l'oxigène sera égal 8,013.

1,020

2. *Hydrogène.* Il découle de ce qui précède, que l'atome de l'hydrogène pèse 6,2398. Je dois ajouter que cette détermination ne repose pas seulement sur la comparaison des densités des deux gaz, mais aussi sur une expérience répétée plusieurs fois, et dont le résultat s'accorde parfaitement avec cette comparaison. Cette expérience consiste à chauffer un poids bien connu d'oxide cuivrique pur, au milieu d'un courant de gaz hydrogène sec et pur, et à comparer la perte qu'éprouve l'oxide cuivrique, et qui consiste en oxigène, avec le poids de l'eau formée, qui est recueillie dans un vase rempli de chlorure calcique fondu et bien pesé.

3. *Nitrogène.* D'après une pesée faite par Dulong et moi, la densité du gaz nitrogène est de 0,976. En comparant, par une simple règle de trois, la densité de l'oxigène avec celle du nitrogène, on trouve que le poids d'un atome de nitrogène est égal 88,518. Si on le cal-

---

celui de la potasse, 8 fois celui de l'alumine et 2 fois celui de l'acide sulfurique. A la vérité, on peut dire que plusieurs de ces données sont des conséquences immédiates les unes des autres : nul doute qu'il n'en soit ainsi pour ceux qui connaissent ces conséquences, mais alors le mot alun leur dit tout autant que la formule entière; celle-ci a donc pour but de donner avec facilité un aperçu de ce que l'on doit remarquer. En outre on tombe quelquefois, dans les recherches chimiques, sur des combinaisons auxquelles on ne peut sur-le-champ donner un nom, ou qu'on ne peut désigner que par une longue périphrase; il est alors facile de les désigner avec la plus grande exactitude par la formule qui exprime leur composition. Je citerai comme exemple tous les degrés supérieurs de sulfuration des métaux alcalins, pour lesquels les langues germaniques n'ont point de nomenclature convenable, et que l'on désignera avec facilité par les formules : KS, KS^2, KS^3, etc., jusqu'à ce qu'on ait trouvé des noms convenables.

cule d'après l'analyse du nitrate plombique, on obtient les résultats suivans. Le nitrate plombique abandonne à la chaleur rouge tout son acide, et laisse 0,6731 d'oxide plombique contenant 0,048268 d'oxigène; l'acide nitrique dégagé est donc de 0,3269, et comme il contient cinq fois autant d'oxigène que l'oxide plombique, savoir 0,24134, il reste pour le poids du nitrogène 0,08556, auquel le poids de l'oxigène est comme 2 atomes de nitrogène sont à 5 atomes d'oxigène, ce qui donne le nombre 88,61 pour le poids de l'atome du nitrogène. En prenant l'hydrogène pour unité, le poids du nitrogène est 7,093.

4. *Soufre.* J'ai déja démontré que l'acide sulfurique est composé de S + 3 O. Pour déterminer le poids relatif du soufre dans l'acide sulfurique, on a dissous 100 parties de plomb, dans un creuset de platine pesé, dans l'acide nitrique pur, on a ajouté de l'acide sulfurique à la dissolution, on l'a évaporée, et calciné le résidu. En répétant quatre fois la même expérience, j'ai obtenu des résultats, qui étaient les mêmes jusqu'au quatrième chiffre, et ne différaient que dans le cinquième. D'après une moyenne de ces résultats, le poids du sulfate plombique formé était de 146,44. Dans cette quantité de sel le plomb se trouve combiné avec 7,725 parties d'oxigène; l'acide sulfurique en contient trois fois autant, c'est-à-dire 23,175; par conséquent, le résidu 15,54 est du soufre. En calculant le poids du soufre d'après son rapport avec $\frac{1}{3}$ du poids de l'oxigène, on trouve que le poids de l'atome du soufre est égal 201,165. En prenant l'hydrogène pour unité, le poids de l'atome de soufre est égal 16,120.

5. *Phosphore.* J'ai exposé plus haut les raisons qui nous déterminent à admettre que l'acide phosphorique contient 2 atomes de phosphore et 5 atomes d'oxigène. Pour déterminer le poids relatif du phosphore, on a transformé en acide phosphorique des quantités bien pesées de phosphore, en les faisant digérer avec des dissolutions neutres de chlorure aurique ou de sulfate ar-

gentique. D'après les quantités de métal réduit, on a calculé la quantité d'oxigène dont le phosphore s'était emparé; dans trois expériences cette quantité d'oxigène était de 126,93, de 127,00 et de 127,45 sur 100 de phosphore. Ce dernier résultat, obtenu par la réduction de l'argent, me paraît le plus exact. En admettant qu'il entre dans l'acide phosphorique 2 atomes de phosphore et 5 atomes d'oxigène, le poids atomique du phosphore est égal 196,143, et 15,717 en prenant l'hydrogène pour unité.

6. *Chlore.* Le poids atomique du chlore a été calculé d'après les résultats des expériences suivantes : 1° 100 parties de chlorate potassique anhydre donnent à la distillation sèche 39,15 parties d'oxigène et laissent 60,85 parties de chlorure potassique (résultat de quatre expériences concordantes); 2° 100 parties de chlorure potassique donnent naissance à 192, 4 parties de chlorure argentique; et 3° 100 parties d'argent forment 132,75 parties de chlorure argentique. En admettant que l'acide chlorique est composé de 2 Cl + 5 O, il résulte de ces données que l'atome de chlore pèse 221,326. En prenant pour base du calcul la densité du chlore, que Gay-Lussac a trouvée = 2,4252, le poids de l'atome de chlore est de 220. L'atome de l'hydrogène étant pris pour unité, l'atome de chlore pèse 17,735.

7. *Brome.* Pour déterminer le poids de l'atome de brome, on a chauffé une quantité connue de bromure argentique fondu, au milieu d'un courant de gaz chlore, jusqu'à ce que tout l'argent fût converti en chlorure. Dans un essai, 7,202 grammes de bromure argentique ont donné 5,546 grammes de chlorure argentique; dans un autre essai, 7,8805 grammes de bromure ont donné 6,069 grammes de chlorure. Le poids de l'atome de chlore étant connu, on peut calculer celui du brome d'après ces essais; on trouve alors, d'après le résultat du premier essai, 489,198, et, d'après celui du second essai, 489,108. La moyenne est = 489,153. Comparé avec le double atome de l'hydrogène, l'atome

de brome pèse 39,196, ou 78,392 si on les compare à volumes égaux.

8. *Iode.* Le poids atomique de ce corps, qui a les mêmes séries de combinaison que le chlore et le brome, a été déterminé comme celui du brome. Dans une expérience, 2,476 grammes d'iodure argentique ont donné 1,5155 de chlorure; dans une autre expérience, 12,212 grammes d'iodure ont produit 7,4755 de chlorure. D'après le premier résultat, le poids de l'atome est égal 789,91; d'après le second, il est égal 789,750. La seconde expérience ayant été faite sur des quantités de matière cinq fois aussi grandes que celles employées dans la première expérience, je regarde celle-là comme d'autant plus sûre, et je m'abstiens par conséquent de prendre la moyenne des deux nombres. Dumas, en pesant la vapeur d'iode, a trouvé que sa densité était de 8,716; en calculant le poids atomique d'après ce résultat, on trouve qu'il est de 790,46. Comparé avec l'atome double de l'hydrogène, l'atome de l'iode pèse 63,283; en les comparant à volumes égaux, celui de l'iode est = 126,567.

9. *Fluor.* Nous avons considéré le fluor comme un corps halogène, et nous partirons par conséquent de cette hypothèse pour déterminer le poids de l'atome de ce corps. 100 parties de fluorure calcique ont donné, dans trois expériences, 174,9, 175,0 et 175,1 de sulfate calcique. La moyenne de ces résultats est = 175. En partant de là pour calculer le calcium contenu dans le fluorure, et retranchant ce nombre de celui du fluorure employé, le reste est du fluor. Mais nous ne pouvons savoir si le nombre obtenu représente un ou deux atomes, parce que nous ignorons si l'acide hydrofluorique est composé d'un atome de fluor, et d'un ou de deux atomes d'hydrogène. On a plusieurs raisons de croire que le fluor se comporte dans ce cas comme le chlore, le brome et l'iode, mais on n'en est pas sûr. En admettant que le sulfate calcique est égal $\dot{C}\dddot{S}$, et partant d'ailleurs des données précédentes, on trouve par le calcul, que 256,019, poids d'un atome de calcium, avaient été

combinés avec 233,801 de fluor. Ce poids est celui d'*un* ou de *deux* atomes. En le prenant pour deux atomes, le poids d'un atome est de 116,900 par conséquent, l'atome de fluor pèse 9,367 fois autant que l'atome double de l'hydrogène, ou 18,735 fois autant que l'atome simple.

10. *Carbone.* Le gaz oxigène se transforme en gaz acide carbonique sans changer de volume; il suffit donc de comparer les densités des deux gaz pour obtenir la quantité de carbone contenue dans l'acide carbonique. Dulong a trouvé que la densité de l'acide carbonique est de 1,524. L'acide carbonique étant C + 2 O, l'atome du carbone doit peser 76,438, ou 6,12 fois autant que l'atome double de l'hydrogène. Auparavant j'avais calculé le poids de l'atome du carbone d'après l'analyse du carbonate plombique, et en admettant, d'après Biot et Arago, que la densité de l'acide carbonique est de 1,51961, j'avais trouvé le nombre 75,33. Mais dans les analyses des acides végétaux, où cette erreur se multiplie avec le nombre des atomes de carbone, on s'aperçoit très-bien que le dernier nombre est trop petit. Ceux qui regardent le poids de tous les atomes comme des multiples du poids atomique de l'hydrogène, diminuent encore davantage ce nombre; ils le mettent à 75.

11. *Bore.* Le poids atomique du bore a été déterminé de la manière suivante : On a fait l'analyse du borate sodique (borax). Parmi les trois parties constituantes de ce sel, qui sont l'acide borique, la soude et l'eau, cette dernière a pu être déterminée avec la plus grande exactitude; dans trois expériences, le borate a donné constamment 47,1 pour cent d'eau. Celle-ci contient 10 fois autant d'oxigène que la base. L'expérience a donné 16,31 pour cent de soude. D'après le rapport entre l'oxigène de l'eau et celui de la soude, le sel contient 16,3753 pour cent de base; il reste donc 36,5248 d'acide borique. D'après les expériences de Humphry Davy, avec lesquelles les miennes s'accordent, l'acide borique contient 68 pour cent d'oxigène, c'est-à-dire 6 fois plus que la soude; en corrigeant ce nombre d'après

la quantité d'oxigène dans la soude trouvée, on obtient 68,81 pour cent. Il s'agit maintenant de savoir si l'acide contient 6 atomes d'oxigène. Nous avons vu que dans tous les autres acides, où l'on peut juger d'après une règle basée sur l'expérience, il y a tout au plus 3 atomes d'oxigène sur un atome de radical. Est-il probable que l'acide borique prenne, sans un degré inférieur de combinaison, un plus grand nombre d'atomes d'oxigène qu'aucun autre corps? Dans les combinaisons du fluoride borique avec le fluorure potassique et les autres fluorures, le fluoride borique contient 3 fois autant de fluor que le fluorure potassique. Ce rapport parle en faveur de 3 atomes. Mais parmi les borates, on ne connaît qu'un sousborate potassique, dans lequel l'oxigène de l'acide soit triple de celui de la base. Dans le borate magnésique naturel, l'oxigène de l'acide est quadruple de celui de la base, et dans les sels avec excès d'acide, l'acide contient 12 fois autant d'oxigène que la base. Dans les sels qui ont le plus de tendance à se former et qui paraissent être les combinaisons neutres de l'acide, tels que le borax, l'acide contient 6 fois autant d'oxigène que la base. J'admettrai donc, jusqu'à ce qu'on ait trouvé qu'un autre rapport est plus conforme à la vérité, que l'acide borique contient 3 atomes d'oxigène sur un atome de radical, mais qu'un atome d'acide borique est composé de 2 atomes de bore et de 6 atomes d'oxigène. Dumas a cherché à prouver, par des expériences très-intéressantes, que cette conclusion conduit à un résultat erroné. Ce chimiste a trouvé qu'en mêlant de l'acide borique sec avec de la poudre de charbon, et chauffant le mélange au milieu d'un courant de gaz chlore, on obtient un mélange de deux parties, en volume, de gaz chloride borique et de trois parties de gaz oxide carbonique. Or, l'oxigène de l'acide borique se trouve dans le gaz oxide carbonique, et s'élève à la moitié du volume de ce gaz; il est donc évident, que le volume du gaz oxigène est au volume inconnu du bore, dans les 2 volumes de chloride borique, comme 1,5 : X. Mais il résulte de

la série d'oxidation du chlore, que 1,5 volume de gaz oxigène correspondent à 3 volumes de chlore. Par conséquent, le gaz chloride borique doit contenir 3 volumes de chlore. En outre il est prouvé par la densité du gaz chloride borique, que ce gaz contient 3 volumes de chlore condensés à 2, car en déduisant le poids de 3 volumes de chlore de celui des 2 volumes de gaz chloride borique, il reste exactement le poids du bore contenu dans le gaz. Dumas conclut de là que ce gaz doit être formé de 3 volumes de chlore et de 1 volume de bore, condensés de 4 volumes à 2. Cette manière de voir est très-simple, et elle pourrait fort bien être conforme à la vérité; cependant ce n'est toujours qu'une conjecture relativement au volume du bore. L'exemple du gaz phosphure hydrique prouve assez qu'il pourrait en être autrement; en effet, le gaz spontanément inflammable contient, selon toute probabilité, 3 volumes de gaz hydrogène condensés à 2 et 1 volume de phosphore; mais le gaz abandonne une partie de son phosphore sans changer de volume, et les 3 volumes d'hydrogène peuvent par conséquent être combinés avec un moindre volume de phosphore; il résulte de là qu'il ne suffit pas de connaître le volume du gaz hydrogène, pour en conclure celui du corps combiné avec lui. D'après Dumas, la composition du gaz chloride borique correspondrait à celle du gaz phosphure d'hydrogène spontanément inflammable; je crois, au contraire, qu'elle est plutôt analogue à celle du gaz qui reste, quand le gaz inflammable a perdu une partie de son phosphore. Dans ce cas, on ne peut choisir qu'au hasard. D'après ma manière de voir, l'atome du bore pèse 136,204; d'après celle de Dumas il pèse moitié moins. Il est 10,914 fois aussi pesant que l'atome double d'hydrogène. Voici quelles sont les raisons qui me déterminent à ne pas adopter l'opinion de Dumas. Si l'acide borique était $= \dddot{B}o$, sa capacité de saturation serait probablement égale au tiers de la quantité d'oxigène qu'il renferme; car tous les acides ainsi composés ont cette capacité de saturation; mais jusqu'à présent il n'a pas été pos-

sible d'obtenir avec l'acide borique de semblables combinaisons (1). L'hypothèse qui consiste à admettre que la combinaison neutre résulte des 4 atomes de radical et de 6 atomes d'oxigène, ne s'accorde pas avec la composition des autres sels. Ajoutons à cela, que la combinaison naturelle d'acide borique et de magnésie, connue sous le nom de boracite et qui forme des cristallisations si remarquables, résulte, d'après l'hypothèse de Dumas, de 3 atomes de base et de 4 atomes d'acide, tandis que, d'après la mienne, ce sel est composé d'après le rapport ordinaire de 3 atomes de base et de 2 atomes d'acide. J'adopte donc, en attendant d'autres expériences, la formule $\dddot{B}o$, et le poids atomique 136,206 comme le plus vraisemblable.

12. *Silicium.* En transformant le silicium directement en acide silicique, j'ai trouvé que cet acide contient de 51,28 à 51,92 pour cent d'oxigène. En calculant la quantité de l'oxigène contenu dans l'acide silicique, d'après l'analyse du fluorure silicico-barytique, on trouve qu'elle s'élève à 51,975 pour cent. Maintenant il s'agit de savoir combien d'atomes d'oxigène entrent dans cette quantité. L'acide silicique se combine avec les bases dans des proportions telles, qu'il renferme 1, 2, 3 ou 6 fois autant d'oxigène que la base. La proportion la plus ordinaire est celle de 3, et la combinaison la plus commune dans le règne minéral, qui est le feldspath, est un silicate double potassique et aluminique, composé de telle manière, que si l'on échange le silicium contre du soufre, on obtient de l'alun. Ces circonstances donnent lieu de croire que l'acide silicique contient, comme l'acide sulfurique, trois atomes d'oxigène. A la vérité, le fluoride silicique se combine avec les fluorures dans

(1) On connaît un seul exemple d'une combinaison dans un semblable rapport : c'est Arfvedson qui l'a obtenue. Il fit fondre l'acide borique avec un excès de carbonate potassique, et recueillit l'acide carbonique mis en liberté; mais en répétant la même expérience avec du carbonate sodique, ce chimiste est parvenu à un tout autre résultat.

la proportion où il contient 2 fois autant de fluor que le fluorure; mais on ne peut conclure de ce fait, que l'acide silicique renferme seulement 2 atomes d'oxigène. Car un acide qui aurait cette composition, ne pourrait pas se combiner avec une base contenant 3 atomes d'oxigène, dans une proportion telle, que l'oxigène de la base serait à celui de l'acide comme 1 est à 3, parce que la proportion d'atomes la plus simple, qui pourrait se présenter dans ce cas, serait de 2 atomes de base et de 9 atomes d'acide, ce qui donnerait par exemple 4 atomes d'aluminium et de fer, sur 9 atomes de silicium, rapport qui est sans exemple. Si au contraire on voulait admettre que l'acide silicique ne renferme qu'un atome d'oxigène, on ne pourrait pas s'attendre à trouver dans les silicates les multiples d'oxigène par 3 et par 6. Il est donc très-probable que la composition de l'acide silicique est analogue à celle de l'acide sulfurique, et qu'il consiste en $Si + 3O$; d'après cela l'atome de silicium pèse 277,312 ou 22,221 fois autant que l'atome double d'hydrogène. Dumas a essayé d'établir, par des recherches pleines de sagacité, que l'acide silicique est composé d'après la formule $\dot{S}i$, c'est-à-dire d'un atome de chaque élément. Ce chimiste a pesé le gaz chloride silicique et trouvé que sa densité est de 5,939. Si l'on admet que ce gaz contient un volume de chlore double du sien, et qu'on parte de cette supposition pour déterminer la quantité de silicium qui, d'après ce calcul, est combinée avec le chlore, on obtient 5,9797. Dumas conclut de là que ce gaz est composé de 2 volumes de chlore et d'un volume de silicium, condensés de 3 volumes à 1. Si la formule $\dddot{S}i$, précédemment adoptée, était juste, le gaz contiendrait 6 volumes de chlore et 1 volume de silicium condensés de 7 à 3 volumes, supposition que Dumas regarde comme moins vraisemblable. On ne saurait nier que l'hypothèse de Dumas présente, dans la plupart des cas, une simplicité qui devrait autoriser à l'adopter de préférence. Mais si l'on

essaie de l'appliquer aux combinaisons de l'acide silicique, on voit qu'elle conduit à des rapports de combinaison que l'on peut regarder comme invraisemblables, du moins jusqu'à présent. Ainsi, dans le silicate aluminique contenu dans le feldspath, il y aurait 2 atomes d'aluminium sur 9 atomes de silicium, tandis que d'après la formule $\dddot{\mathrm{Si}}$, ils sont dans le rapport de 2 : 3.

13. *Sélénium.* 100 parties de sélénium, qu'on sature parfaitement de chlore, éprouvent une augmentation de poids de 179 parties, qui consistent en chlore absorbé. Par l'eau, la masse ainsi obtenue est exactement transformée en acide sélénieux et en acide hydrochlorique. Par conséquent, 100 parties d'acide sélénieux contiennent 40,436 pour cent d'oxigène. L'acide sélénique est isomorphe avec l'acide sulfurique; il contient, par conséquent, 3 atomes d'oxigène sur 1 de sélénium. Il s'ensuit que dans l'acide sélénieux 1 atome de sélénium doit être combiné avec 2 atomes d'oxigène, et les 179 parties de chlore, absorbées par 100 parties de sélénium, forment 4 atomes de chlore contre 1 de sélénium. Il s'ensuit que le poids atomique du sélénium est 494,583 ou 39,631 fois celui de l'atome double de l'hydrogène.

14. *Arsenic.* Ce corps étant isomorphe avec le phosphore, ses combinaisons doivent avoir le même nombre atomique que les combinaisons correspondantes du phosphore. Le poids atomique de l'arsenic a été déterminé par l'expérience suivante : 2,203 grammes d'acide arsénieux ont été décomposés, en les distillant avec du soufre, dans un petit appareil, qui permît à l'acide sulfureux de se dégager, sans donner issue à la vapeur de soufre; le mélange perdit 1,069 grammes d'acide sulfureux, ce qui donne sur 100 parties d'acide arsénieux 24,18 parties d'oxigène. Mais, si cette quantité d'oxigène représente 3 atomes, et que les 75,82 pour cent d'arsenic en représentent 2, un atome d'arsenic pèse 470,042 ou 37,665 fois autant qu'un atome double d'hydrogène.

15. *Chrôme.* D'après ce qui a été dit plus haut, 2 atomes de ce métal sont combinés avec 3 atomes

d'oxigène dans l'oxide chromique, et 1 atome de ce métal s'unit à 3 atomes d'oxigène pour produire l'acide chromique. Le poids atomique du chrôme a été calculé d'après les résultats de l'expérience suivante. 100 parties de nitrate plombique anhydre, précipitées par le chromate potassique neutre, ont donné 98,772 parties de chromate potassique. Cette quantité de chromate plombique renferme 67,31 pour cent d'oxide plombique, et par conséquent, 31,462 parties d'acide chromique. L'oxide plombique contient 4,8268 parties d'oxigène, qui sont multipliées par 3 dans l'acide chromique = 14,804; en déduisant cette quantité d'oxigène du poids de l'acide, il reste 16,9816 de chrôme, et si l'on admet que dans ces quantités il y a 3 atomes d'oxigène sur 1 atome de chrôme, l'atome de chrôme pèse 351,815 ou 28,191 fois autant que l'atome double de l'hydrogène.

16. *Molybdène.* La série des combinaisons du molybdène avec le soufre donne les multiples 2, 3 et 4, et celles avec l'oxigène, 1, 2 et 3; les multiples 2 et 3 correspondent l'un à l'autre. L'acide et le sulfide molybdiques saturent une quantité de base dont le soufre ou l'oxigène est $\frac{1}{3}$ de celui de l'acide ou du sulfide. Ces résultats nous autorisent d'admettre que, dans l'acide ou le sulfide, 3 atomes de l'élément électronégatif sont combinés avec 1 atome de molybdène. 100 parties de nitrate plombique anhydre, précipitées par le molybdate ammonique neutre (c'est-à-dire par le molybdate qui a cristallisé au sein d'un liquide contenant un excès d'ammoniaque), ont donné 110,68 parties de molybdate plombique. Celui-ci contient 67,31 parties d'oxide, dont l'oxigène 4,8268, est multiplié par 3 dans l'acide molybdique. Donc les 43,37 parties d'acide molybdique, précipitées en combinaison avec l'oxide plombique, sont composées de 14,48 parties d'oxigène et 28,89 de molybdène. Mais s'il entre dans cette quantité 3 atomes d'oxigène contre 1 atome de molybdène, ce dernier pèse 598,520 ou 47,960 fois plus que l'atome double de l'hydrogène.

17. *Tungstène.* Les combinaisons de ce métal avec l'oxigène et le soufre donnent les multiples 2 et 3, et la capacité de saturation de l'acide et du sulfide tungstiques est un tiers de la quantité d'oxigène ou de soufre contenue dans ces combinaisons. On est donc fondé à admettre que l'acide tungstique renferme 3 atomes d'oxigène. Le poids atomique du tungstène a été déterminé par l'expérience suivante : 899 parties d'acide tungstique, réduites par le gaz hydrogène dans un appareil pesé, ont donné pour résidu 716 parties de métal. 676 parties du métal ainsi obtenues ont été transformées en acide; le poids de ce dernier était de 846 parties. D'après la moyenne de ces deux expériences, 100 parties de tungstène se combinent avec 25,355 parties d'oxigène, pour donner naissance à de l'acide tungstique. Les tungstates étant isomorphes avec les molybdates, il faut que l'acide tungstique contienne un atome de tungstène, et que celui-ci pèse 1183,00 ou 94,795 fois plus que l'atome double de l'hydrogène.

18. *Antimoine.* Les multiples, dans la série des sulfures et des oxides d'antimoine, sont comme les nombres 3, 4, 5. Le dernier degré de combinaison possède les caractères d'un acide, et la conjecture fondée que 5 atomes d'oxigène supposent dans un acide 2 atomes de radical, trouve encore une application dans ce cas, en sorte que la série devient : $2\,Sb+3\,O$, $Sb+2\,O$ et $2\,Sb+5\,O$. Si l'on oxide 100 parties d'antimoine pur, en les traitant par l'acide nitrique fumant et pur, et qu'après avoir distillé l'acide on calcine doucement le produit, jusqu'à ce qu'il devienne blanc par le refroidissement, on trouve qu'il pèse 124,8 et qu'il constitue la combinaison $Sb+2\,O$. D'après cette expérience, le poids de l'atome de l'antimoine est 806,452, ou 64,622 fois plus fort que l'atome double de l'hydrogène.

19. *Tellure.* Nous ne connaissons à ce métal qu'un oxide et qu'un sulfure. On obtient le premier, en oxidant 100 parties de tellure par l'acide nitrique, et évaporant l'acide, dans un vase distillatoire, jusqu'à ce qu'il

soit complètement chassé. L'oxide ainsi obtenu pèse 124,8. Cet oxide se comporte envers les bases comme un acide; il sature une quantité de base dont l'oxigène est égal à la moitié de celui de l'oxide. Il est donc vraisemblable qu'il contient 2 atomes d'oxigène, comme l'acide antimonieux; par conséquent, le poids de son atome doit être le même que celui de l'antimoine, c'est-à-dire 806,452. Les propriétés physiques, y compris la pesanteur spécifique du tellure, ressemblent aussi à celles de l'antimoine; c'est ce qui me détermine à considérer comme égaux leurs poids atomiques, quoique, d'après les essais précédemment cités de Dulong et Petit, on serait tenté de croire que le poids de l'atome de tellure ne s'élève qu'à 403,225, conjecture d'après laquelle l'oxide tellurique est : Te+O; car, sous ce rapport, le tellure est dans le même cas que les autres métaux, et le produit de sa chaleur spécifique par son poids atomique est égal au produit que donne le soufre. La chaleur spécifique du tellure est =0,0912, nombre qui, multiplié par 403,225, donne 0,3675.

20. *Tantale.* Ce métal a deux degrés d'oxidation, dans lesquels les multiples de l'oxigène sont = 2 : 3. Nous ne pouvons que former des conjectures sur le nombre des atomes du tantale; et comme d'une part l'acide tantalique ne contient que très-peu d'oxigène, et que de l'autre il possède des propriétés acides peu saillantes, j'admettrai qu'il est : 2 Ta + 3 O. Le poids de l'atome a été calculé d'après l'expérience suivante : 99,75 parties de sulfure tantalique pur ont été transformées, par la combustion, en acide tantalique, avec les précautions ordinaires pour chasser l'acide sulfurique; on a ainsi obtenu 89,35 parties d'acide. La différence entre les deux poids est à l'oxigène contenu dans les 89,35 d'acide tantalique, comme la différence entre un atome de soufre et un atome d'oxigène est à un atome d'oxigène; ceci suppose 10,287 parties d'oxigène dans les 89,35 parties d'acide. Si cette quantité d'oxigène = 3 atomes, et que les 79,063 de tantale qui restent soient=2 atomes, on obtient, pour le poids de l'atome de tantale, le nom-

bre 1153,715, c'est-à-dire qu'il pèse 92,448 fois autant que l'atome double de l'hydrogène.

21. *Titane.* D'après Mitscherlich, l'acide titanique est isomorphe avec l'oxide stannique, et renferme, par conséquent, le même nombre d'atomes. Nous verrons, par la suite, que l'oxide stannique contient très-probablement 2 atomes d'oxigène; nous admettons donc que l'acide titanique est composé de la même manière. Le poids atomique du titane a été déterminé par H. Rose. Dans ses premières expériences, il l'avait calculé d'après le changement de poids qu'éprouve le sulfure titanique pendant le grillage; mais ensuite il trouva qu'il était impossible de savoir si l'on opère sur du sulfure titanique parfaitement pur. La méthode, nouvellement découverte, pour préparer le chloride titanique anhydre, fournit un moyen de déterminer exactement sa composition. Rose trouva alors que 100 parties de chloride titanique, débarrassées, à l'aide d'un amalgame de potassium, de l'excès de chlore, donnaient dans quatre expériences 74,43, 74,51, 74,52 et 74,37 parties de chlore. Le terme moyen de ces résultats est = 74,46, qui doivent contenir 4 atomes, tandis que les 25,54 parties restantes correspondent à 1 atome de titane. Avec ces données, on trouve que l'atome du titane pèse 303,662 ou 24,332 fois autant que l'atome double de l'hydrogène.

22. *Or.* Ce métal a deux oxides, dans lesquels les multiples d'oxigène sont = 1 : 3. Il en manque un intermédiaire, et nous présumons que c'est l'oxide pourpre. Pour déterminer si ces oxides sont composés de Au + O et Au + 3 O, ou de 2 Au + O et 2 Au + 3 O, il n'existe qu'un seul moyen : c'est d'avoir recours à la donnée de Dulong et Petit sur la chaleur spécifique de l'or; on trouve alors que ces oxides contiennent 2 atomes d'or. Le poids de l'atome de l'or a été déterminé par la quantité de mercure nécessaire pour précipiter l'or du chlorure aurique, expérience dans laquelle le mercure se transforme en chlorure mercurique. 142,9 parties de mercure précipitent 93,55 parties d'or. Mais si le mer-

cure ne se combine qu'avec 2 atomes de chlore et l'or avec 3 atomes de chlore, le mercure correspond à 3 atomes et l'or à 2 atomes. Par conséquent, l'atome du mercure étant = 1265,823, celui de l'or pèse 1243,013, c'est-à-dire 99,604 fois autant que l'atome double de l'hydrogène.

23. *Osmium.* Ce métal paraît se combiner en quatre proportions avec le chlore, et en cinq avec l'oxigène et le soufre. Les quantités relatives de ces corps électronégatifs, qui se combinent avec le métal, sont comme les nombres 1, $1\frac{1}{2}$, 2, 3 et 4. Dans le chlorure osmico-potassique, dont le chlorure occupe le troisième degré de combinaison, le chlorure contient 2 fois autant de chlore que le chlorure potassique. Cette circonstance et les modes de combinaison des deux métaux suivans, qui donnent des composés isomorphes avec ceux de l'osmium, font présumer que les oxides de l'osmium sont composés d'un atome de métal, et de 1, $1\frac{1}{2}$, 2, 3 et 4 atomes d'oxigène. L'oxide osmieux est alors $\dot{O}s$, l'oxide susosmieux $\dddot{O}s$, l'oxide osmique $\ddot{O}s$, l'oxide susosmique, si toutefois il existe, $\dddot{O}s$, et l'acide osmique $\ddddot{O}s$. Le poids atomique de l'osmium a été déterminé en réduisant, à l'aide du gaz hydrogène, le chlorure osmico-potassique anhydre, dont la composition est $= KCl^2 + OsCl^4$. Dans cette expérience, 1,3165 grammes de ce sel perdent 0,3805 de chlore, et le résidu donne 0,401 grammes de chlorure potassique et 0,535 grammes d'osmium. Le poids atomique, calculé d'après la quantité de chlore combinée avec l'osmium, est de 1244,67; calculé d'après le poids relatif de l'osmium et du chlorure potassique, il est de 1243,78. La moyenne des deux nombres est 1244,487, ce qui fait 99,722 fois le poids de l'atome double de l'hydrogène.

24. *Iridium.* Les quatre premiers degrés de combinaison de ce métal lui sont communs avec l'osmium, avec lequel il est isomorphe, ainsi que je l'ai déjà dit. Il s'ensuit que ses oxides contiennent le même nombre relatif d'atomes que les oxides correspondans de l'os-

mium. Le poids de l'atome de l'iridium a été déterminé par l'analyse du chlorure iridico-potassique, qui a exactement la même composition que le sel platinique correspondant ; par conséquent, le poids de l'atome de l'iridium est le même que celui du platine, c'est-à-dire 1233,499.

25. *Platine.* Ce métal possède le premier et le troisième degré de combinaison en commun avec l'osmium et l'iridium. Les oxides platineux et platinique sont donc composés d'un atome de radical et d'un ou de deux atomes d'oxigène. Il est prouvé que le premier n'est pas composé de 2 atomes de métal et d'un atome d'oxigène : ceci résulte des recherches de Dulong et Petit sur la chaleur spécifique du platine, et de cette circonstance que, si ce dernier rapport était le véritable, l'osmium et l'iridium devraient avoir des oxides composés de 4 atomes de métal et de 3 atomes d'oxigène, ce dont nous ne connaissons aucun exemple. Le poids atomique a été déterminé par la réduction du chlorure platinico-potassique, qui est $= KCl^2 + PlCl^4$. 6,981 grammes de ce sel, fortement séchés au milieu d'un courant de gaz chlore, après avoir été réduits par le gaz hydrogène, ont perdu 2,024 grammes de chlore, et donné 2,822 grammes de platine et 2,135 grammes de chlorure potassique. D'après la quantité de chlore combinée avec le métal, le poids de l'atome est de 1232,65, d'après le chlorure potassique 1234,20. La moyenne de ces deux nombres est 1233,499, et l'atome du platine pèse 98,841 fois plus que le poids double de l'atome de l'hydrogène.

26. *Palladium.* Ce métal, de même que le platine, possède le premier et le troisième degré de combinaison en commun avec l'osmium et l'iridium, avec lesquels il est isomorphe. Ces degrés de combinaison contiennent donc le même nombre d'atomes que les combinaisons correspondantes de ces métaux. Pour déterminer le poids de l'atome, on a réduit le chlorure palladoso-potassique ($KCl + PdCl$) par le gaz hydrogène. 2,606 grammes de

sel, soumis à l'expérience, ont donné 0,563 gramme de chlore, 0,851 gramme de palladium et 1,192 gramme de chlorure potassique. Dans une autre expérience, on a obtenu 0,809 gramme de chlorure potassique et 0,575 gramme de palladium. Calculé d'après la quantité de chlore combiné avec le palladium, le poids de l'atome est 669,09. D'après la quantité de chlorure potassique, obtenue dans la première expérience, le poids de l'atome est 665,784, et d'après la quantité obtenue dans la seconde expérience, il est de 662,83. En prenant la moyenne de ces trois résultats, on obtient 665,899 ou 53,359 fois le poids double de l'atome de l'hydrogène.

27. *Rhodium.* On connaît à ce métal un seul degré de combinaison assez bien déterminé pour qu'on ait pu l'analyser: c'est le degré qui constitue les chlorures rouges et l'oxide correspondant. La composition du chlorure rhodico-potassique est telle, que le chlorure rhodique contient 1 fois $\frac{1}{3}$ autant de chlore que le chlorure potassique, composition qui ne peut être exprimée d'une manière simple que par le rapport de combinaison représenté par la formule $KCl^2 + RCl^3$. Si l'on ajoute à cela que, dans l'hydrate rhodique, l'oxide renferme 3 fois autant d'oxigène que l'eau, il paraît évident que cet oxide contient 3 atomes d'oxigène, et qu'il est composé de 2 atomes de radical et de 3 atomes d'oxigène, puisque 3 atomes de chlore correspondent à 1 $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène. Le poids de l'atome de rhodium a été déterminé en analysant le chlorure rhodico-potassique par le gaz hydrogène. 3,146 grammes de sel ont donné 0,930 gramme de chlore, 0,912 gramme de rhodium, et 1,304 gramme de chlorure potassique. Dans une autre expérience, 1,3 gramme de sel ont donné 0,3635 gramme de chlore, 0,358 gramme de rhodium et 0,515 gramme de chlorure potassique. Dans la première expérience, la moyenne tirée du poids atomique calculé d'après le chlore, et du poids atomique calculé d'après le chlorure potassique, est de 651,095; dans la seconde expérience, la même moyenne est de

651,674. Le terme moyen de ces deux nombres est 651,387, ou 52,196 fois le double poids de l'atome de l'hydrogène.

Si la ressemblance des sels de rhodium avec les combinaisons rouges de l'osmium et de l'iridium se confirmait sous d'autres rapports, et si ces combinaisons se trouvaient être isomorphes, on parviendrait probablement à acquérir des connaissances plus positives sur le nombre relatif des atomes simples dans les cinq métaux dont je viens de parler.

28. *Argent.* 100 parties d'argent donnent, d'après ce que j'ai dit à l'article du chlore, 132,75 parties de chlorure argentique. J'ai tout lieu de regarder ce sel comme $AgCl^2$, et d'admettre que l'oxide argentique est composé d'un atome de radical et d'un atome d'oxigène, composition qui s'accorde avec celle des oxides métalliques qui jouent le rôle de bases fortes. La facilité avec laquelle le suroxide d'argent abandonne son oxigène, annonce que ce suroxide contient plus d'oxigène que $Ag + O$. Dans ce cas, l'atome de l'argent pèse 1351,607 ou 108,305 fois plus que l'atome de l'hydrogène.

J'ai dit plus haut que le poids atomique de l'argent déduit des expériences de Dulong et Petit sur la chaleur spécifique des métaux, est moitié moins fort; car ces physiciens ont trouvé que la chaleur spécifique de l'argent était $= 0,0557$, nombre qui multiplié par $\frac{1351,605}{2}$ est $= 0,3764$. On pourrait dire que la composition de l'oxide argentique, telle qu'elle résulte de ce poids atomique, est analogue à celle des oxides mercureux et cuivreux. Mais en comparant l'argent avec le plomb, tant sous le rapport de sa densité, que sous le rapport de ses combinaisons avec le chlore, on trouvera surprenant que le poids de l'atome de l'argent soit moitié moins fort que celui du plomb, et que dans le chlorure argentique le nombre des atomes de radical soit double de celui de radical contenu dans le chlorure plombique. Ajoutons à l'appui de ce raisonnement que, suivant Mitscherlich, le sulfate sodique anhydre est isomorphe avec le sulfate

argentique également anhydre, quand tous les deux se présentent sous forme cristalline; d'où l'on peut tirer la conséquence, que l'oxide argentique et la soude contiennent le même nombre d'atomes simples.

29. *Mercure.* D'après les expériences de Sefström, 100 parties de mercure absorbent, pour se transformer en oxide mercurique, 7,89, 7,9 jusqu'à 7,97 parties d'oxigène, et moitié moins, pour passer à l'état d'oxide mercureux. Sefström regarde le nombre 7,9 comme le plus voisin de la vérité. L'oxide mercurique étant une base plus forte que l'oxide mercureux, qui se transforme souvent, par l'effet de forces très-faibles, en mercure et en oxide mercurique, on est fondé à regarder ces oxides comme composés de 2 Hg + O et Hg + O. En partant de cette hypothèse, on trouve que l'atome du mercure pèse 1265,823 ou 101,431 fois plus que l'atome double de l'hydrogène. Mais il est important de ne pas oublier que, suivant les expériences de Dumas, la densité de la vapeur de mercure est de 6,976. En comparant la vapeur de mercure avec un pareil volume de gaz oxigène, on trouve que le poids de l'atome du mercure est 632,7, ce qui est exactement la moitié du nombre précédent. Si cette manière de voir est conforme à la vérité, l'oxide mercureux est = 4 Hg+O, l'oxide mercurique = 2 Hg + O. Cette composition de l'oxide mercureux s'écarte tellement des rapports ordinaires, que j'en réfère à une détermination ultérieure plus positive, et en attendant j'adopte de préférence le premier rapport indiqué, qui est en harmonie avec le système entier.

30. *Cuivre.* L'atome de ce métal est un de ceux qu'on peut déterminer avec le plus de facilité et de précision; en effet, il suffit pour cela de réduire par l'hydrogène une quantité connue d'oxide cuivrique pur, contenu dans un petit appareil de verre pesé. Dans une première expérience, on a réduit par le gaz hydrogène 7,68075 grammes d'oxide cuivrique; avant de peser l'oxide avec l'appareil qui le renfermait, on l'a parfaitement séché en le chauffant jusqu'au rouge, au milieu d'un courant

d'air sec. Il a perdu par la réduction 1,55 gramme d'oxigène. Dans une seconde expérience, 9,6115 grammes d'oxide cuivrique, soumis au même traitement, ont abandonné 1,939 d'oxigène. 100 parties de cuivre donnent, d'après le premier essai, 125,272, et d'après le second 125,2824 parties d'oxide cuivrique. On voit que le résultat de ces expériences ne varie que dans le cinquième chiffre du poids de l'oxide cuivrique, et seulement d'une unité. On a pris pour base du calcul le résultat de la première expérience, et on a admis que l'oxide cuivrique est = Cu+O, conjecture qui présente beaucoup de vraisemblance, et est fondée tant sur l'isomorphie de l'oxide cuivrique avec l'oxide ferreux que sur la chaleur spécifique du cuivre. Il résulte de ces données qu'un atome de cuivre pèse 395,695, ou 31,707 fois autant qu'un atome double de l'hydrogène.

31. *Urane.* D'après les expériences d'Arfvedson et les miennes, ce métal a deux oxides, dans lesquels les multiples d'oxigène sont 2 et 3. On a tout lieu de regarder ces oxides comme U+O et 2 U+3 O, parce que l'urane, quoiqu'il n'ait pas une grande pesanteur spécifique, possède le poids atomique plus fort. Le poids atomique de l'urane peut être déterminé avec la même exactitude et de la même manière que celui du cuivre, en faisant passer un courant de gaz hydrogène sur de l'oxide uraneux, et exposant celui-ci à une légère chaleur rouge. Par ce moyen, Arfvedson a trouvé que 100 parties d'urane sont combinées dans l'oxide uraneux avec 3,557 parties d'oxigène, et les expériences que j'ai faites plus tard m'ont conduit au même résultat. D'après cela, l'atome de l'urane pèse 2711,358 ou 217,263 fois plus que l'atome de l'hydrogène.

32. *Bismuth.* Il a deux oxides, mais il n'y en a qu'un dont la composition quantitative soit connue. Le sulfure bismuthique contient le même nombre d'atomes que l'oxide bismuthique. Pour avoir quelque indice sur le nombre d'atomes dans l'oxide bismuthique, nous sommes obligés d'avoir recours aux expériences de Dulong et Petit

sur la chaleur spécifique des métaux. On trouve alors que si l'oxide bismuthique est égal Bi+O, le produit de la multiplication de la chaleur spécifique par le poids de l'atome devient trop petit d'un tiers; tandis que si cet oxide est 2 Bi + 3 O, le produit est le même que celui des autres 9 corps que j'ai cités. Dans ce cas, l'oxide bismuthique est composé du même nombre d'atomes que l'oxide antimonique, avec lequel il a d'ailleurs tant d'analogie. Lagerhjelm a trouvé que 100 parties de bismuth se combinent avec 11,275 parties d'oxigène, et si ces quantités renferment 2 et 3 atomes, l'atome du bismuth pèse 1330,377 ou 106,604 fois plus que celui de l'atome double de l'hydrogène.

33. *Étain.* Il résulte des expériences de Dulong et Petit, sur le rapport entre la chaleur spécifique et le poids de l'atome de l'étain, que dans les deux oxides de l'étain, de même que dans ceux du platine, un atome d'étain est combiné avec un et avec deux atomes d'oxigène. 100 parties d'étain, transformées en oxide stannique par l'acide nitrique pur, ont donné 127,2 parties de cet oxide. Il s'ensuit que l'atome de l'étain pèse 735,296 ou 58,920 fois plus que l'atome double de l'hydrogène. Dumas a trouvé que la densité du chlorure stannique gazéiforme est de 9,1997. La composition quantitative de ce sel étant connue, il en résulte que dans ce gaz 2 volumes de chlore sont condensés à moitié. Dumas croit pouvoir conclure de là qu'il contient aussi 1 volume d'étain; d'où résulterait que le poids atomique de l'étain serait moitié moins fort, ou, en d'autres termes, que l'oxide stanneux serait = $\dot{S}n$ et l'oxide stannique = $\dot{S}n$. Ce résultat peut être bon, et s'accorde d'ailleurs avec les rapports ordinaires. Mais on peut objecter, ce que j'ai déja dit à l'article du bore, qu'il est impossible d'évaluer d'une manière certaine le volume d'un élément par la connaissance du rapport du volume de l'autre élément au volume de la combinaison. Si l'on considère les différens rapports dans lesquels l'étain se combine avec le soufre, on arrive,

d'après ma manière de voir, à la série $\dot{S}n\,\dddot{S}$, $\ddot{S}n$, dans laquelle le membre intermédiaire devrait être 4 Sn + 3 S, d'après l'hypothèse de Dumas. Le dernier membre, le sulfide stannique, se combine avec les sulfobases dans un rapport tel, que le sulfide contient 2 fois autant de soufre que la sulfobase. Si dans les cas où le premier degré d'oxidation est R^2O, le second était toujours R^2O^2, c'est-à-dire dans le rapport de $\dot{R}$ à $\ddot{R}$, les proportions indiquées coïncideraient avec la donnée de Dumas.

34. *Plomb.* La composition de l'oxide plombique peut être déterminée par le même moyen et avec la même exactitude que celle de l'oxide cuivrique. D'après la moyenne de 4 expériences, dont quelques-unes ne variaient que dans le sixième chiffre du poids de l'oxide plombique, 100 parties de plomb se combinent avec 7,725 parties d'oxigène; d'où il suit que l'atome du plomb pèse 1294,498, ou 103,729 fois plus que l'atome double de l'hydrogène. (Comparez en outre la page 607.)

35. *Cadmium.* D'après les expériences de Stromeyer, 100 parties de cadmium sont combinées, dans le seul degré d'oxidation que l'on connaisse à ce métal, avec 14,352 parties d'oxigène. Cet oxide est probablement Cd+O, et dans ce cas, l'atome du cadmium pèse 696,767, ou 55,833 fois plus que l'atome double de l'hydrogène.

36. *Zinc.* D'après les expériences de Gay-Lussac et les miennes, qui m'ont conduit au même résultat, 100 parties de zinc se combinent avec 24,8 parties d'oxigène pour se transformer en oxide zincique. D'après cette donnée, l'atome du zinc pèse 403,226, ou 32,311 fois plus que l'atome double de l'hydrogène.

37. *Nickel.* Rothoff a trouvé que 188 parties d'oxide niccolique, transformées en chlorure neutre, donnent avec le nitrate argentique 718,2 parties de chlorure argentique. On peut partir de là pour calculer le poids du nickel, car 718,2 : 188 :: $AgCl^2$ (1794,255) : Ni O.

On trouve ainsi que le poids de l'atome d'oxide niccolique est 469,755, et en déduisant de ce nombre un atome d'oxigène = 100, il reste pour le poids de l'atome du nickel 369,675; cet atome pèse 29,622 fois plus que l'atome double de l'hydrogène.

38. *Cobalt.* Rothoff a trouvé que 269,2 parties d'oxide cobaltique, transformées en chlorure neutre et précipitées par le nitrate argentique, donnent 1029,9 parties de chlorure argentique. En faisant un calcul semblable à celui indiqué ci-dessus, on trouve que l'atome du cobalt pèse 368,991, ou 29,568 fois plus que l'atome double de l'hydrogène.

39. *Fer.* J'ai trouvé, par des expériences réitérées, que 100 parties de fer suédois, de l'espèce qui sert à fabriquer les cordes de piano, donnent 143, 5 parties d'oxide ferrique. Ce fer contient 0,005 de son poids de charbon; en déduisant ce charbon, on arrive à ce résultat, que 100 parties de fer donnent 144, 25 parties d'oxide ferrique. Quelques chimistes ont adopté, pour la composition de l'oxide ferrique, le résultat immédiat de la transformation du fer en oxide ferrique; ils ont donc négligé de tenir compte du charbon, ce qui est une faute évidente. Dans mes expériences, le charbon a été converti, par la combustion, en acide carbonique, et la quantité de carbone a été évaluée d'après le poids du carbonate calcique obtenu. Si les nombres 100 et 44,25 représentent, d'après ce qui a été dit plus haut, 2 et 3 atomes, l'atome du fer pèse 339, 205, c'est-à-dire 27, 181 fois autant que l'atome double de l'hydrogène.

40. *Manganèse.* Le poids atomique de ce métal a été déterminé par des analyses du chlorure manganeux. Dans une première expérience, 4,20775 grammes de chlorure manganeux, fondus au milieu d'un courant de gaz acide hydrochlorique, redissous dans l'eau et précipités par le nitrate argentique, ont donné 9,575 grammes de chlorure argentique fondu. Dans une seconde expérience, 3,063 grammes de chlorure manganeux

ont donné 6,96912 grammes de chlorure argentique. D'après la première expérience, le poids de l'atome du manganèse est 345,827; d'après la seconde, 345,952; le terme moyen est 345,887. Par conséquent il pèse 27,716 fois autant que le double atome de l'hydrogène. Le nombre relatif des atomes qui entrent dans ses combinaisons avec l'oxigène, a été discuté précédemment.

41. *Cérium.* Dans les oxides de ce métal, les multiples d'oxigène sont entre eux comme 2 : 3. D'après ce que nous avons dit à l'article des autres métaux, ce rapport annonce qu'on doit les considérer comme Ce + O et 2 Ce + 3 O. D'après les expériences de Hisinger, 100 parties de cérium sont combinées dans l'oxide céreux, avec 14,821 parties d'oxigène; il s'ensuit que l'atome du cérium pèse 574,796, ou 46,051 fois plus que l'atome double de l'hydrogène.

42. *Thorium.* Pour déterminer la quantité d'oxigène qui se trouve dans la thorine, on a analysé le sulfate neutre. Dans une expérience, on a obtenu 0,6754 gramme de thorine et 1,159 gramme de sulfate barytique; dans une autre, 1,0515 gramme de thorine et 1,832 gramme de sulfate barytique. On a encore analysé le sulfate thorico-potassique, qui a donné sur 0,265 de thorine 0,156 d'acide sulfurique, et 0,3435 de sulfate potassique. Ces analyses fournissent quatre moyens pour calculer le poids de l'atome de la thorine, et conduisent aux nombres suivans : 851,3; 841,73; 849,664 et 836,86, dont la moyenne est 844,9. Comme dans le sulfate double la thorine et la potasse sont combinées avec la même quantité d'acide sulfurique, on peut conclure qu'elles contiennent toutes les deux un atome d'oxigène. L'atome de thorium pèse donc 744,9, c'est-à-dire 59,646 fois autant que l'atome double de l'hydrogène.

43. *Zirconium.* L'oxigène contenu dans la zircone a été déterminé par la quantité qu'il en faut pour saturer 100 parties d'acide sulfurique. Dans six expériences on a trouvé les quantités suivantes : 75,74, 75,80, 75,84, 75,84, 75,92, et 75,96. Ces quantités doivent

contenir 19,95 d'oxigène. Pour déterminer le nombre d'atomes représentés par ce nombre, on a recours à cette circonstance, que le fluorure zirconique se combine avec le fluorure potassique en deux proportions, et donne ainsi naissance à des sels doubles dans lesquels les multiples du fluor sont comme 1 : 1 et 2 : 3. Comme le fluorure aluminique forme, avec le fluorure ferrique, un sel double analogue, et que les oxides de ces métaux contiennent 3 atomes d'oxigène, il est assez probable que la zircone, de même que ces oxides, est composée de $2\,Zr + 3\,O$. Le poids atomique du zirconium est alors 420,201, et l'atome de ce métal pèse 33,671 fois plus que l'atome double de l'hydrogène.

44. *Yttrium.* L'analogie que présente l'yttria avec l'oxide céreux, donne tout lieu de présumer que la composition de la première est analogue à celle du second, c'est-à-dire $Y + O$; 100 parties de sulfate yttrique, doucement calcinées et précipitées par le chlorure barytique, donnent 145,27 parties de sulfate barytique. En partant de là pour calculer la composition de l'yttria, et par suite le poids de l'atome de l'yttrium, on trouve que ce dernier est de 402,514, et que l'atome de l'yttrium pèse 32,254 fois autant que celui de l'hydrogène.

45. *Glucium.* On connaît à ce métal un seul degré d'oxidation, c'est la glucine; cette terre se combine aisément avec les corps oxidés qui contiennent 3 atomes d'oxigène, tels que l'alumine, les acides sulfurique et silicique; dans ces combinaisons, la glucine contient $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{4}$ de l'oxigène des autres corps, rapport qui annonce que la terre ne contient ni *un* ni *deux* atomes, mais qu'elle en contient 3, comme l'alumine et la zircone, combinés probablement avec 2 atomes de radical. La composition de l'émeraude et de l'euclase, qui sont des silicates doubles d'alumine et de glucine, ne s'accorde pas bien avec un autre rapport d'atomes dans la glucine. Le poids atomique du glucium a été déterminé par l'expérience suivante : Une quantité de sulfate glucique (parfaitement neutre), contenant 100,1 de glu-

cine, a donné 454,9 de sulfate barytique; la glucine contient donc 31,154 pour 100 d'oxigène. Par conséquent, si cette terre est 2 G + 3 O, l'atome du glucium pèse 331,261, ou 26,544 fois autant que l'atome double de l'hydrogène.

46. *Aluminium.* Cent parties de sulfate aluminique anhydre laissent, après une forte calcination, 29,934 d'alumine. Par conséquent, 100 parties d'acide sulfurique exigent pour leur saturation 42,7227 d'alumine, et la terre contient 46,7047 pour 100 d'oxigène. L'alumine étant 2 Al + 3 O, l'atome de l'aluminium doit peser 171,166, ou 13,716 fois autant que l'atome double de l'hydrogène.

47. *Magnésium.* Dans ces dernières années, plusieurs chimistes ont fait des recherches sur la composition et la capacité de saturation de la magnésie, et ils sont arrivés à des résultats qui ne s'accordent pas tout-à-fait avec ceux que j'ai obtenus. Voici de quelle manière j'ai procédé pour obtenir de la magnésie exempte d'oxide manganeux; j'ai dissous la magnésia alba dans l'eau, en faisant arriver dans celle-ci un courant de gaz acide carbonique; puis j'ai fait bouillir la dissolution. De cette manière j'ai obtenu de la magnésie qui ne contenait pas une trace de manganèse. Cent parties de cette magnésie, rendue caustique par la calcination, ont été introduites dans un creuset de platine pesé, et dissoutes dans un excès d'acide sulfurique distillé et étendu d'eau; la dissolution a été évaporée avec soin, et l'excès d'acide a été chassé en chauffant le creuset à la lampe alcoolique, et élevant peu à peu la température jusqu'au rouge. Le résidu était de 293,985 parties de sulfate magnésique, qui se dissolvait dans l'eau, sans la troubler, et qui par conséquent n'avait rien perdu de son acide (1).

---

(1) La terre retient dans ce cas son acide, à la chaleur rouge, parce que l'eau, qui en entraîne ordinairement une petite quantité, est vaporisée avant l'excès d'acide. J'ai fait voir qu'en précipitant le sulfate par le chlorure barytique, et calculant la composition de la magnésie d'après celle du précipité, on arrive

En calculant, d'après ce résultat, le poids de l'atome du magnésium, on trouve qu'il est de 158, 352, c'est-à-dire 12,689 fois le poids de l'atome double de l'hydrogène.

48. *Calcium.* Le poids atomique de ce métal a été déterminé par l'expérience suivante : 301 parties de chlorure calcique anhydre, dissoutes dans l'eau et précipitées par le nitrate argentique, ont donné 773 parties de chlorure argentique. En partant de là pour calculer le poids de l'atome, on trouve qu'il est de 256,019, c'est-à-dire 20,515 fois le poids de l'atome double de l'hydrogène.

49. *Strontium.* Stromeyer a trouvé que 100 parties de chlorure strontique anhydre produisaient 181,25 de chlorure argentique. D'après cela, le poids atomique du strontium est de 547, 285, ou 43,854 fois plus fort que l'atome double de l'hydrogène.

50. *Barium.* 100 parties de chlorure barytique anhydre ont donné, dans deux expériences, 138,06 et 138,08 de chlorure argentique. La même quantité de chlorure barytique a donné avec l'acide sulfurique 112,17 et 112,18 parties de sulfate barytique. D'après la moyenne des premières expériences, un atome de barium pèse 856,95, et d'après la moyenne des dernières, 856,93. On voit que ces résultats s'accordent parfaitement. Il en résulte que l'atome du barium pèse 856,880, c'est-à-dire 68,663 fois plus que l'atome double de l'hydrogène.

51. *Lithium* 4,4545 grammes de carbonate lithique fondu, saturées d'acide sulfurique distillé, ont donné 6,653 grammes de sulfate lithique anhydre. 1,874 de ce sulfate précipité par du chlorure barytique ont produit 3,9985 grammes de sulfate barytique. La première de ces expériences donne pour l'atome du lithium 78,88,

---

à un résultat erroné, parce qu'il se précipite de la magnésie avec le sulfate barytique.

et la seconde 81,874; la moyenne est 80,375 ou 6,44 fois le poids de l'atome double de l'hydrogène.

52. *Sodium.* 100 parties de chlorure sodique donnent 244,6 parties de chlorure argentique. Il s'ensuit que l'atome du sodium pèse 290,897, c'est-à-dire 23,310 fois plus que l'atome double de l'hydrogène.

53. *Potassium.* 100 parties de chlorure potassique donnent 192,4 parties de chlorure argentique. D'après cela, l'atome du potassium pèse 489,916, ou 39,257 fois plus que l'atome double de l'hydrogène. Le potassium et le sodium diffèrent l'un de l'autre en ce que le suroxide du premier est $K + 3\ O$, celui du second, $2\ Na + 3\ O$.

ADDITION AUX VOLUMES II ET III.

VANADIUM.

Le vanadium vient d'être découvert dans le cours de l'année 1830 par Sefström, dans un fer suédois, remarquable par sa ductilité extraordinaire, et extrait de la mine de fer de Jaberg, non loin de Jönköping, en Suède. Son nom est dérivé de celui de *Vanadis*, divinité scandinave. On ne sait point encore sous quelle forme et dans quel état de combinaison le vanadium se trouve dans la mine de Jaberg. On le trouve aussi au Mexique, dans une mine de plomb de Zimapan. Del Rio, qui analysa cette mine déja en 1801, annonça y avoir trouvé un nouveau métal, qu'il appela *erythronium;* mais ce même minéral ayant été analysé peu après par Collet Descotils, ce dernier chimiste déclara que l'erythronium n'était que du chrôme impur. Del Rio lui-même adopta l'opinion du chimiste français, et considéra le minéral comme un souschromate de plomb; ainsi le métal, près d'être découvert, demeura encore inconnu aux chimistes pendant une trentaine d'années. Depuis la découverte du vanadium, par Sefström, Wöhler a reconnu que le minéral de Zimapan contient de l'acide vanadique et non pas de l'acide chromique.

J'ai eu occasion d'étudier les propriétés de ce métal et celles de ses combinaisons, sur des échantillons que M. Sefström a bien voulu mettre à ma disposition pour ce but.

M. Sefström ayant reconnu que les scories d'affinage de la fonte de fer de Jaberg, contenaient plus de vanadium que le fer lui-même, se sert de ces scories pour obtenir ce métal, qui s'y trouve à l'état d'acide vanadique. A cet effet, il emploie le procédé sui-

vant : Les scories qui se forment lorsque la fonte est convertie en fer malléable, sont porphyrisées, et mêlées avec du nitre et du carbonate sodique dans les proportions d'une partie de scories, sur une partie de nitre et deux parties de carbonate; ce mélange est fortement calciné pendant une heure. On pulvérise la masse refroidie, on l'épuise par l'eau bouillante, on filtre la liqueur, on sature l'excès d'alcali par l'acide nitrique, et on précipite ensuite par du chlorure barytique ou par de l'acétate plombique. Le précipité est un vanadate barytique ou plombique, qui contient en outre du phosphate barytique ou plombique, de l'acide silicique, de la zircone et de l'alumine. Pendant qu'il est encore humide, on le décompose par l'acide sulfurique concentré; la liqueur se colore de suite en rouge foncé, et après avoir fait digérer le mélange pendant une demi-heure, on y ajoute de l'alcool, et on fait digérer de nouveau; il y a alors formation d'éther, et l'acide vanadique est réduit à l'état d'oxide salifiable, dont la dissolution est bleue. On filtre, on fait évaporer la dissolution bleue, et, lorsqu'elle commence à devenir sirupeuse, on la mêle, dans un creuset de platine, avec un peu d'acide hydrofluorique, pour en chasser une portion de silice, qu'il est presque impossible d'en éliminer d'une autre manière ; on continue l'évaporation à feu nu, et on finit par chasser l'acide sulfurique à la chaleur rouge. Le résidu est de l'acide vanadique impur. On le fond avec du nitrate potassique, que l'on ajoute par petites portions à la fois. L'acide vanadique s'empare de la potasse et chasse l'acide nitrique, et on continue à ajouter du nitrate jusqu'à ce que l'on trouve qu'une petite portion de la masse, qu'on laisse refroidir, n'est plus rouge. On peut se servir de carbonates alcalins; mais quand on emploie du nitre, la zircone et l'alumine restent mieux en non-solution, lorsqu'on vient à dissoudre le vanadate potassique. On dissout ensuite la masse dans l'eau, on filtre et on lave un peu le résidu, qui contient encore du vanadium, et ne doit pas être rejeté. Dans le

liquide filtré on met un morceau de sel ammoniac assez gros pour qu'il ne soit pas totalement dissous. A mesure que ce sel se dissout, on voit se former un précipité pulvérulent, blanc, qui est du vanadate ammonique, insoluble dans un liquide saturé de sel ammoniac. Le phosphate ammonique reste dissous; mais quand le liquide est alcalin, ainsi qu'il arrive lorsqu'on se sert d'un carbonate pour dissoudre l'acide vanadique, il se précipite toujours un sousphosphate ammonique insoluble dans un liquide alcalin. Le vanadate ammonique doit être lavé d'abord avec une solution de sel ammoniac, et ensuite, pour enlever le sel ammoniac, avec de l'alcool à 0,86. On le dissout de nouveau dans de l'eau bouillante, mêlée avec un peu d'ammoniaque, on filtre, et on laisse cristalliser. C'est de ce sel qu'on tire ensuite de l'acide ou de l'oxide vanadique, en le chauffant doucement dans des vaisseaux ouverts lorsqu'on veut avoir de l'acide, et fermés lorsqu'on veut avoir de l'oxide.

Le résidu dont j'ai fait mention plus haut est une combinaison basique d'acide vanadique, d'alumine, de zircone et de silice. On en extrait le vanadium par un sulfhydrate alcalin, ou en fondant le résidu avec du carbonate potassique et du soufre. Il se forme du sulfovanadate potassique, d'où l'on peut précipiter le sulfide vanadique par un acide, par exemple, l'acide sulfurique.

Le vanadium est fort difficile à réduire par les moyens ordinaires, c'est-à-dire en le chauffant, à l'état oxidé, dans un creuset de charbon; car il ne se réduit qu'aux endroits où il est en contact immédiat avec le charbon, et l'intérieur est un sousoxide infusible, comme le métal lui-même, à la température à laquelle le manganèse entre en fusion.

Avec le potassium la réduction est facile; on met des morceaux d'acide vanadique, préalablement fondus, et des morceaux de potassium de volume égal dans un creuset de porcelaine; on attache bien le couvercle, et on

chauffe le creuset sur une lampe à esprit de vin. La réduction se fait presque dans un instant avec une espèce de détonation. On plonge le creuset refroidi dans de l'eau qui dissout la potasse, et on recueille sur un filtre le vanadium réduit; il se présente sous forme d'une poudre noire, qui brille au soleil, et prend, sous le brunissoir, un éclat métallique grisâtre. Mais de cette manière on n'a pas plus une idée du véritable aspect du métal réduit, qu'on n'en a de l'or à l'état cohérent lorsqu'on le précipite de ses dissolutions par des sels ferreux.

Lorsque pour réduire le vanadium on se sert de la méthode que H. Rose a découverte pour réduire le titane, l'expérience réussit plus complétement qu'avec le potassium. A cet effet, on prépare du chloride vanadique, en faisant passer un courant de chlore sur un mélange d'oxide vanadique et de charbon bien sec. On introduit ce chloride, qui est un liquide volatil et fumant, dans une boule soufflée, sur un tube de baromètre; on fait passer à travers le tube un courant de gaz ammoniaque sec, jusqu'à ce que le chloride soit entièrement saturé, ce qui a promptement lieu et avec dégagement de chaleur. Ensuite on met une lampe à esprit de vin sous la boule, en laissant continuer toujours le courant de gaz ammoniaque. Il se sublime du gaz ammoniaque, qu'on peut chasser du tube en chauffant une partie de celui-ci par une autre lampe. Le vanadium réduit reste dans la boule, et une partie, fort peu considérable, se réduit à l'endroit du tube que l'on tient chauffé. En coupant ensuite la boule en deux, on trouve le vanadium sous forme d'une couche d'un blanc argentin, qui du côté du verre est miroitante et d'un blanc d'acier poli. Si l'on n'a pas entièrement réussi à exclure l'eau et l'air atmosphérique, on a au milieu de la masse une petite quantité de poudre noire, qui se détache facilement, et qui n'est que du sousoxide de vanadium.

Le vanadium est blanc, et lorsque sa surface est polie il ressemble assez à l'argent ou au molybdène, qui, de tous les métaux, a le plus de ressemblance avec lui. Il

n'est point ductile, et se laisse facilement réduire en poudre gris de fer. Je n'en ai pas eu une quantité suffisante, ni sous forme convenable, pour en déterminer la pesanteur spécifique. Il est bon conducteur de l'électricité, et fortement négatif envers le zinc. La poudre de vanadium, qu'on obtient par la réduction au moyen du potassium, prend feu au-dessous du rouge, brûle sans vivacité, et laisse un oxide noir non fondu. Le vanadium se dissout facilement dans l'acide nitrique et dans l'eau régale; la dissolution a une belle couleur bleue. Les acides sulfurique, hydrochlorique et hydrofluorique ne l'attaquent pas du tout, même lorsqu'ils sont concentrés et bouillans. Il ne s'oxide non plus aux dépens des hydrates alcalins, avec lesquels on peut le chauffer au rouge, sans qu'il subisse d'altération si l'air est exclu. Les dissolutions, tant de l'oxide vanadique dans les acides, que de l'acide vanadique dans un excès de potasse caustique, ne donnent point de vanadium métallique par le zinc.

Oxides de vanadium. Ce métal a trois degrés d'oxidation, savoir :

1° *Sousoxide de vanadium.* On l'obtient en réduisant l'acide vanadique par le gaz hydrogène à une chaleur rouge, ou en fondant l'acide vanadique dans une cavité pratiquée dans un charbon. Dans le premier cas, le sousoxide conserve la forme et l'éclat des facettes cristallines de l'acide, mais il devient noir. Dans le dernier cas, on trouve une masse cohérente, facile à réduire en poudre, douée de l'éclat demi-métallique et d'une couleur de plombagine. L'hydrogène que l'on fait passer sur le sousoxide ne le décompose pas à la plus haute température que l'on puisse donner à un tube de porcelaine chauffé dans un petit fourneau à vent. Ce sousoxide, quel que soit le procédé à l'aide duquel on l'ait obtenu, pourvu qu'il soit cohérent, est bon conducteur de l'électricité, et surpasse infiniment comme électromoteur négatif, le cuivre, et même l'or et le platine. Jusqu'à présent il n'a pu être combiné avec d'autres

corps, ni avec les acides, ni avec les bases. Celui qui a été réduit par le gaz hydrogène s'oxide peu à peu à l'air, sans cependant changer d'apparence; et moins la température à laquelle il s'est formé a été élevée, plus cette oxidation s'opère promptement. On s'aperçoit de son oxidation en le jetant dans l'eau; celle-ci se colore en beau vert, en dissolvant une combinaison dont il sera question plus bas. Chauffé à l'air libre, il prend feu, et brûle en laissant pour résidu une masse noire non fondue. Le gaz chlore le convertit en chloride et en acide vanadiques. Il est composé de 89,538 parties de vanadium et de 10,862 parties d'oxigène; 100 parties du premier y sont combinées avec 11,6845 parties du dernier.

2° *Oxide vanadique.* Le vanadate ammonique ne peut être employé à la préparation de cet oxide, comme cela a lieu pour le molybdate et le tungstate ammoniques, qui donnent l'oxide de leurs métaux lorsqu'on les chauffe. La combinaison oxigénée de vanadium qu'on obtient par ce moyen, contient les trois degrés d'oxidation de ce métal. Pour obtenir, par la voie sèche, de l'oxide vanadique pur, on mêle intimement 9 $\frac{1}{3}$ p. de sousoxide de vanadium avec 11 $\frac{1}{2}$ p. d'acide vanadique, et on chauffe le mélange au rouge blanc, au milieu d'une atmosphère de gaz acide carbonique. Par la voie humide, on l'obtient en précipitant un sel vanadique bleu que l'on a traité auparavant par du sulfide hydrique, du sucre ou de l'alcool, afin de détruire tout l'acide vanadique qui pouvait s'y trouver. On précipite cette solution par du carbonate sodique ajouté en très-petit excès. Il se forme un précipité blanc grisâtre que l'on recueille sur un filtre, et qu'on lave à l'aide d'un petit appareil qui sera décrit dans le volume VIII, et qui a pour but d'empêcher le contact de l'air avec le précipité. On l'exprime entre des doubles de papier joseph, et on le sèche dans le vide. Il est gris, tirant un peu sur le brun : c'est de l'hydrate vanadique, contenant quelquefois des traces d'acide car-

bonique. Chauffé au rouge, dans le vide, il donne de l'eau, et laisse l'oxide sous forme d'une poudre noire qui ne bleuit pas le papier de tournesol préalablement rougi, ni ne rougit le papier bleu. L'oxide vanadique n'est point fusible à la température qui ramollit le verre. Il est insoluble dans l'eau, mais si on le laisse long-temps dans ce liquide, celui-ci se colore peu à peu en vert, par suite d'une oxidation plus avancée. L'hydrate s'oxide promptement à l'air, et devient d'abord brun et ensuite vert; séché, il est noir. Nous en parlerons plus bas. L'oxide vanadique qui a été chauffé se dissout lentement, mais complètement, dans les acides. La solution est bleue, et l'oxide y joue le rôle de base. Mais il se combine aussi avec les bases, et donne des sels qu'on peut nommer *vanadites*. Les carbonates alcalins le dissolvent; la dissolution, qui est d'un brun foncé, contient un vanadite et un bicarbonate. Les bicarbonates le dissolvent aussi, mais en prenant une couleur bleue; il paraît que cette dissolution contient un carbonate double vanadique et alcalin, neutre. L'oxide vanadique est composé de 81,056 parties de vanadium et de 18,944 parties d'oxigène, ou 100 parties du premier y sont combinées avec 23,369 parties du dernier, c'est-à-dire avec deux fois autant que dans le sous-oxide.

3° *Acide vanadique.* On l'obtient en exposant le vanadate ammonique, dans un creuset de platine ouvert, à une température voisine du rouge, et remuant la masse de temps en temps. Le vanadate se décompose, devient d'abord noir, et prend ensuite, à mesure qu'il absorbe l'oxigène atmosphérique, une couleur rouge-brun qui, par le refroidissement, pâlit graduellement, et finit par devenir couleur de rouille. Plus le sel ammonique est finement pulvérisé, plus la couleur de l'acide est pâle. L'acide ainsi obtenu prend par la trituration la couleur de l'hydrate de fer qui se forme à la surface du métal plongé dans l'eau. Il est sans saveur et sans odeur. Il rougit fortement le papier de tournesol humide. Aus-

sitôt qu'il a atteint la chaleur rouge, il entre en fusion. Dans cet état, il peut supporter la chaleur rouge-blanc sans perdre de l'oxigène, si on le préserve de l'influence de substances combustibles. Fondu, il cristallise par le refroidissement, et présente alors un phénomène qui mérite d'être cité. Il se fige à une température qui n'est plus lumineuse au jour; mais du moment que la solidification commence, un cercle lumineux se répand de la périphérie au centre, où, par l'effet du calorique latent redevenu libre, la masse reste rouge de feu aussi long-temps que dure la cristallisation. L'acide se contracte beaucoup en se solidifiant, et se détache facilement du creuset. Il est alors d'un rouge-jaunâtre, et formé entièrement d'une masse de cristaux entrelacés. On y trouve souvent des cavités tapissées de petits cristaux parfaitement réguliers, dont on pourra déterminer la forme et le volume lorsqu'on aura occasion de répéter l'expérience avec une masse d'une vingtaine de grammes. L'acide vanadique fondu est translucide sur les bords, et doué d'une couleur jaunâtre. Lorsqu'il est impur, ou qu'il a été réduit en partie à l'état d'oxide, il ne cristallise plus; mais au moment de sa solidification, il s'y produit des excroissances sous forme de choux-fleurs, et la masse solidifiée est noirâtre. Si l'acide contient une très-petite quantité d'oxide, il cristallise, mais prend ensuite une teinte violette. L'acide vanadique n'est pas conducteur de l'électricité. Il est légèrement soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune clair. Si l'on verse l'acide pulvérulent dans l'eau, en remuant bien, il s'y délaie au point de produire un liquide trouble, de couleur jaune, qui ne s'éclaircit que dans l'espace de plusieurs jours. 1000 parties d'eau bouillante dissolvent à peine une partie d'acide vanadique, mais le liquide refroidi reste limpide. L'acide se dépose par l'évaporation sous forme d'anneaux concentriques rouges. La dernière portion donne des cristaux jaunâtres microscopiques, mais qui verdissent lorsqu'on les chauffe. C'est une combinaison d'acide et d'oxide vanadiques, produite,

selon toute apparence, par l'influence de la poussière en suspension dans l'air; phénomène semblable à la réduction partielle d'une solution d'acide oximanganique qu'on attribue à la même cause. Il est, en général, impossible de faire cristalliser l'acide vanadique par la voie humide, et il est également impossible de l'extraire à l'état isolé d'une dissolution, puisqu'il se combine tant avec les acides qu'avec les bases. Il est facilement réduit à l'état d'oxide, surtout sous l'influence d'un acide. L'acide nitrique rouge, l'acide sulfureux, plusieurs acides végétaux, surtout les acides oxalique et tartrique, l'alcool, le sucre, etc., opèrent cette réduction à une chaleur modérée. L'acide hydrochlorique le dissout en prenant une couleur orangée; mais peu après il se dégage du chlore, et le liquide jouit alors de la propriété de dissoudre l'or et le platine. L'acide vanadique, fondu au chalumeau sur un morceau de charbon, laisse une masse cohérente, couleur de plombagine, qui est du sousoxide de vanadium. Avec le phosphate ammonico-sodique il donne un verre d'un beau vert, qui paraît brun tant qu'il est chaud. La couleur bleue des sels vanadiques ne peut point être produite, même en ajoutant au flux de l'étain métallique. Avec le borax, il donne également un verre vert. Par cette réaction le vanadium ressemble au chrôme, mais la couleur verte produite par le premier peut être changée en jaune dans la flamme oxidante, ce qui n'a pas lieu avec le chrôme. Ce changement est facile à opérer surtout avec le verre borax. Avec le carbonate sodique il n'y a pas de réduction à l'état métallique. L'acide vanadique est composé de 74,0449 parties de vanadium et 25,9551 parties d'oxigène, c'est-à-dire de 35,0533 du dernier sur 100 du premier. Par conséquent, le métal y est combiné avec trois fois autant d'oxigène que dans le sousoxide. Sa capacité de saturation est égale au tiers de la quantité d'oxigène qu'il contient, c'est-à-dire 8,6517.

4° *Oxides intermédiaires de vanadium.* Nous avons vu que le sousoxide et l'oxide de vanadium, exposés à

l'influence de l'air, acquièrent la propriété de colorer l'eau en vert. L'acide et l'oxide vanadiques se combinent entre eux en différentes proportions; deux de ces combinaisons ont la propriété de former avec l'eau une dissolution d'une belle couleur verte. D'autres combinaisons sont pourpres et orangées. Elles passent, par l'influence de l'air, d'un degré d'oxidation à un degré plus élevé.

a. Oxide pourpre. Si on laisse, pendant vingt-quatre heures, l'hydrate vanadique dans un flacon mal bouché, et qu'ensuite on y verse un peu d'eau, celle-ci se colore en vert. On verse alors la masse sur un filtre, et lorsque la liqueur verte est filtrée on y ajoute une nouvelle portion d'eau; le liquide qui passe est alors beaucoup plus foncé et brunâtre; une nouvelle portion d'eau prend une assez belle couleur pourpre, et lorsqu'on a ainsi continué les lavages pendant quelque temps, l'eau passe incolore. Le résidu exposé pendant quelque temps à l'air, acquiert la propriété de reproduire le phénomène qu'on vient de signaler, par suite duquel on obtient de nouveau un liquide pourpre. Cette dissolution contient très-peu de matière dissoute; elle se conserve dans un flacon plein et hermétiquement bouché, mais à l'air elle devient bientôt verte et ensuite jaune. L'acide vanadique paraît y être combiné avec la plus grande quantité d'oxide vanadique qu'il est capable de rendre soluble. On pourrait l'appeler un *sousvanadate vanadique.*

b. Vanadate vanadique. Si on laisse l'hydrate vanadique sécher en plein air, et qu'on le fasse ensuite digérer dans une très-petite quantité d'eau, celle-ci prend une couleur verte, qui est belle, mais tellement foncée, que le liquide paraît opaque. La dissolution, filtrée et évaporée dans le vide, laisse pour résidu une masse noirâtre, fendillée, sans traces de cristallisation, et qui se redissout complètement dans l'eau. On obtient cette même combinaison, lorsqu'on mêle une solution d'un sel neutre à base d'oxide vanadique avec du vanadate potassique neutre. Si les solutions sont un peu concentrées, une grande partie de

la nouvelle combinaison verte se dépose sous forme d'une poudre foncée; et si la liqueur est trop étendue pour donner un précipité, on en obtient un en y faisant dissoudre du sel ammoniac. Le précipité est insoluble dans l'alcool anhydre, mais il se dissout dans l'alcool à 0,86. Les dissolutions de cette combinaison, étendues jusqu'à parfaite transparence, ont une fort belle couleur verte. Une petite quantité d'alcali ne fait que foncer la couleur, mais ne paraît pas détruire la combinaison verte. Une addition d'alcali caustique en excès y détermine en peu de temps un précipité brun, qui est un vanadite de l'alcali ajouté. Les carbonates neutres sodique et potassique changent la couleur verte en brun, sans rien précipiter; un excès de carbonate ammonique ne détruit pas la couleur. L'oxide vanadique, mêlé et mis en digestion avec de l'acide vanadique, forme encore cette même combinaison, qui, au reste, peut être produite par la voie sèche en chauffant un mélange intime de 10 parties $\frac{1}{2}$ d'oxide, et de 23 $\frac{1}{10}$ parties d'acide vanadiques. Le mélange fond, et donne un verre de couleur vert-foncé, dont la poudre se dissout peu à peu dans l'eau.

c. Bivanadate vanadique. On obtient cette combinaison en mêlant des dissolutions d'un sel neutre vanadique et de bivanadate potassique. Ce sel est vert comme le précédent, et, sous forme solide, il paraît même plus foncé; mais sa solution dans l'eau est d'un vert-jaunâtre. Il est moins soluble que le précédent, et est précipité plus complètement par le sel ammoniac.

d. Survanadate vanadique. Toutes les combinaisons pourpres et vertes s'oxident à l'air, surtout lorsqu'elles sont très-étendues. Leur couleur devient d'abord jaune-verdâtre et ensuite jaune orangé. Par l'évaporation spontanée, elles donnent des cristaux d'un jaune orangé pâle, qui perdent leur eau et deviennent verts lorsqu'on les chauffe au feu. 22 parties $\frac{1}{2}$ d'eau peuvent tenir en dissolution 1 partie de cette combinaison orangée,

qui, par conséquent, est bien plus soluble que l'acide vanadique seul.

Sulfures de vanadium. L'affinité du vanadium pour le soufre ne se manifeste que faiblement à des températures peu élevées; on peut le mêler avec du soufre et distiller le mélange sans qu'il y ait combinaison; et même lorsqu'on le chauffe au rouge dans une atmosphère de soufre, le vanadium n'est point sulfuré. Cependant il y a plusieurs moyens pour obtenir des sulfures de vanadium. Jusqu'à présent on n'en a pu produire que deux, proportionnels à l'oxide et à l'acide vanadiques. Ces deux combinaisons sont des sulfides.

1. *Sulfide vanadeux.* On l'obtient par la voie sèche, en exposant du sousoxide de vanadium dans un courant de gaz sulfide hydrique à la température rouge. Il se dégage de l'eau du gaz hydrogène et même du soufre, et le vanadium est lentement converti en sulfide vanadeux. Ce sulfide est noir; il devient compacte par la pression, et donne sous le brunissoir un trait dont l'éclat n'est pas métallique. Chauffé sur une feuille de platine, il brûle avec une flamme bleue, en laissant sur le platine une pellicule circulaire, translucide, bleue à la circonférence et pourpre plus près du sulfide. L'eau n'enlève point cette pellicule, mais elle disparaît à une chaleur rouge, en laissant des gouttelettes microscopiques d'acide vanadique. Sous cette forme le sulfide vanadeux est entièrement insoluble, tant dans les acides sulfurique et hydrochlorique que dans les alcalis caustiques. L'acide nitrique le convertit en sulfate vanadique.

Les sels à base d'oxide vanadique ne sont point décomposés par le sulfide hydrique, mais l'hydrate et les sels vanadiques sont convertis par les sulfhydrates en sulfovanadites qui se dissolvent dans l'eau; la dissolution a une couleur pourpre aussi riche que celle des oximanganates. Les acides versés dans ces dissolutions y déterminent un précipité brun qui se rassemble bientôt, et paraît alors noir. C'est le sulfide vanadeux. Il peut être

lavé et séché sans subir d'altération ; il se dissout avec une couleur pourpre dans les hydrates ainsi que dans les sulfobases et les sulfhydrates alcalins Les carbonates alcalins le dissolvent aussi à l'aide de l'ébullition, mais la couleur de cette solution est jaune-brunâtre. Les acides sulfurique et hydrochlorique ne le décomposent point, quoiqu'il arrive presque toujours que le liquide d'où il a été précipité conserve une teinte bleuâtre, par suite de la décomposition d'une petite quantité du sulfide à l'état naissant. Il est composé de 68,023 parties de vanadium et de 31,977 parties de soufre.

2. *Sulfide vanadique.* L'affinité du soufre pour le vanadium est tellement faible, que lorsqu'on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique dans une dissolution aqueuse d'acide vanadique, le précipité n'est que de l'oxide vanadique intimement mêlé avec du soufre, auquel les acides enlèvent l'oxide sans dégagement de sulfide hydrique, et en laissant le soufre. Pour obtenir le sulfide vanadique, il faut dissoudre l'acide vanadique dans un sulfhydrate alcalin ou décomposer la solution d'un vanadate alcalin neutre par du sulfide hydrique, et précipiter ensuite le sulfide par de l'acide sulfurique ou hydrochlorique. La couleur du précipité est brune, mais bien moins foncée que celle du sulfide précédent, et ce qu'il y a de particulier dans cette circonstance, c'est qu'il se décompose, lors de l'addition de l'acide, une quantité de sulfide vanadique à l'état naissant bien plus grande qu'il ne se décompose de sulfide vanadeux dans les mêmes circonstances. Le sulfide vanadique peut être séché et conservé sans subir d'altération. Il paraît noir, mais sa poudre est brune. A une température élevée il donne du soufre, et se transforme en sulfide vanadeux. Il se dissout dans les mêmes menstrues que celui-ci; mais ses dissolutions ont une couleur foncée semblable à celle de la bière forte. Les acides sulfurique et hydrochlorique ne le décomposent point. Il est composé de 58,647 parties de vanadium, et de 41,353 parties de soufre.

Phosphure de vanadium. Le vanadium chauffé au rouge dans une atmosphère de phosphore en vapeur ne se combine point avec le phosphore; mais lorsqu'on chauffe du phosphate vanadique jusqu'au rouge blanc, dans un creuset de charbon, ce sel est réduit, et donne une masse poreuse, grise, non fondue, qui se laisse comprimer, et prend alors la couleur et le brillant de la plombagine.

Alliages de vanadium. Cette branche de l'histoire du vanadium reste encore à étudier. M. Sefström, qui s'occupe principalement de travaux métallurgiques, a l'intention d'en faire le sujet d'investigations étendues. Les expériences que j'ai eu l'occasion de faire à ce sujet prouvent que le vanadium s'allie facilement à d'autres métaux; il suffit de fondre au chalumeau, sur du charbon, plusieurs vanadates métalliques pour les réduire à l'état d'alliages de vanadium; mais, dans ce cas, ils sont dépourvus de ductilité. Dans les expériences sur le vanadium, la surface des creusets de platine s'allie souvent avec le vanadium, ce qui ne change en rien, ni la couleur, ni l'éclat métallique du platine; mais lorsqu'on les chauffe ensuite au rouge, les parties alliées se couvrent d'une couche d'acide vanadique fondu qui les préserve d'une oxidation ultérieure. En les chauffant au rouge, les lavant ensuite avec de la potasse, et répétant cette opération cinq ou six fois, on parvient à en séparer le vanadium. On n'y réussit point aussi complètement en fondant dans le creuset, soit du bisulfate potassique, soit du borax mêlé de nitre. Au reste je n'ai pas trouvé que les creusets en aient été endommagés en aucune manière.

SELS DE VANADIUM.

Le vanadium donne plusieurs séries de sels, savoir : 1° des oxisels où l'oxide vanadique est la base, et des halosels correspondans; 2° des oxisels où l'acide vanadique est la base, et des halosels correspondans; 3° des

oxisels où l'oxide vanadique est l'acide, c'est-à-dire des vanadites; 4° des vanadates; 5° des sulfovanadites, et 6° des sulfovanadates.

A. Sels ou le vanadium est l'élément électropositif.

1. *Sels où l'oxide vanadique est la base, et halosels correspondans. Sels vanadiques.*

La dissolution de ces sels est, à peu d'exceptions près, d'un bleu d'azur superbe. A l'état solide et avec de l'eau de combinaison, ils sont, ou bleu foncé ou bleu clair, quelquefois verdâtres. Sans eau, ils sont ordinairement bruns, quelquefois aussi verts. Les sels bruns et les sels verts se dissolvent cependant avec une couleur bleue. Leur saveur est astringente et un peu douceâtre, comme celle des sels ferreux. La plupart d'entre eux sont solubles dans l'eau. Les alcalis caustiques y déterminent un précipité qui est d'abord d'un blanc-grisâtre, et passe ensuite au brun hépatique; un excès d'alcali dissout le précipité avec une couleur brune. L'ammoniaque ajoutée en excès donne un précipité brun, et le liquide devient incolore. Les carbonates produisent des précipités gris-blanc. Les sels vanadiques ne sont point troublés par le sulfide hydrique. Les sulfhydrates y font naître un précipité noir, qu'un excès du précipitant dissout en prenant une belle couleur pourpre; le cyanure ferroso-potassique y occasionne un précipité jaune citron qui verdit à l'air. L'infusion de noix de galle y produit un précipité d'un bleu tellement foncé qu'il paraît noir.

Halosels vanadiques. Chlorure vanadique. Ce sel n'a pu être obtenu à l'état anhydre. Il ne prend pas naissance lorsqu'on fait passer la vapeur du chloride vanadique sur un mélange de sousoxide de vanadium et de charbon chauffé au rouge. Le sulfate vanadique séché autant que possible, et mêlé avec du chlorure potassique, retient tout le vanadium auprès de la masse saline fondue. Il paraît que le vanadium s'y transforme en acide aux dépens de l'acide sulfurique. Mais on ob-

tient ce chlorure très-facilement combiné avec de l'eau. Si l'on dissout l'acide vanadique dans de l'acide hydrochlorique concentré et qu'on chauffe cette dissolution, il se dégage du chlore; mais en la faisant digérer avec du sousoxide de vanadium ou avec du vanadium, on obtient du chlorure exempt de chloride. On arrive au même résultat en ajoutant à la dissolution un peu de sucre, du sulfide hydrique ou de l'alcool. La dissolution a une belle couleur bleue. Si, au contraire, on verse de l'acide hydrochlorique concentré sur de l'oxide vanadique préparé par la calcination du vanadate ammonique en vaisseaux clos, on obtient une dissolution brun-noirâtre. Il se dégage en même temps un peu de chlore, par suite de la décomposition d'un peu d'acide vanadique. Le liquide brun, saturé d'oxide autant que possible, et abandonné à l'évaporation spontanée, se concentre jusqu'à un certain point, mais ne se dessèche pas. Étendu d'eau, il conserve sa couleur brune; mais par l'évaporation à l'aide de la chaleur, il bleuit peu à peu complètement. Ce changement s'opère sur-le-champ lorsqu'on ajoute au liquide, même concentré, de l'acide sulfurique; et, dans cette circonstance, il n'y a ni formation d'un précipité ni dégagement d'un gaz. Il paraît que le chlorure brun ne diffère du chlorure bleu qu'en ce qu'il se trouve dans un autre état isomérique, que l'acide sulfurique change à l'instant. Le chlorure bleu se concentre peu à peu, et en couches minces il se dessèche en laissant un vernis brun qui ne se dissout plus complètement dans l'eau. Évaporé à une chaleur modérée, il se convertit tout entier en cette masse brune, qui est un chlorure basique. Il ne donne aucun signe de cristallisation. Le chlorure vanadique concentré peut être mêlé avec de l'alcool anhydre, sans en être précipité. L'ammoniaque y fait naître un précipité gris-verdâtre, qu'on peut laver sans le dissoudre, et qui paraît être un chlorure basique contenant de l'ammoniaque.

Bromure vanadique. Ce sel se comporte en tous

points comme le chlorure bleu. L'acide hydrobromique dissout l'oxide vanadique anhydre; la dissolution est bleue. Le bromure concentré, mêlé avec de l'alcool anhydre, se prend, après quelques momens, en gelée, parce que l'alcool s'empare de l'eau; mais il redevient liquide à mesure que l'alcool s'évapore. Séché, il devient brun, mais il se redissout presque entièrement dans l'eau. L'ammoniaque en précipite un chlorure double basique gris-verdâtre.

Iodure vanadique. Sa dissolution est bleue comme celles des sels précédens, mais elle verdit promptement à l'air. Par l'évaporation spontanée, elle se prend en une masse demi-liquide, brune, qui, étendue d'eau, est d'un brun-noirâtre. L'acide sulfurique en dégage alors de l'iode. Elle paraît contenir un mélange de vanadate vanadique et d'iodide ioduré de vanadium. Je ne l'ai pas examiné de plus près.

Fluorure vanadique. A l'état de dissolution, il est bleu; séché, il est brun, et se dissout de nouveau dans l'eau. Abandonné à l'évaporation spontanée, il donne un sirop verdâtre, dans lequel se forment des cristaux verdâtres. Dans cet état, il est soluble dans l'alcool anhydre, qui ne rétablit pas sa couleur bleue primitive. Le sulfide hydrique le ramène facilement au bleu. Ce fluorure se combine avec les fluorures alcalins, avec lesquels il forme des sels doubles d'un bleu clair, très-solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool.

Fluorure silicico-vanadique. La dissolution bleue, évaporée à la température de 60°, donne un résidu bleu-clair boursouflé. Par l'évaporation spontanée il verdit, et se comporte comme le fluorure.

Cyanure vanadique. Lorsqu'on traite l'hydrate vanadique par l'acide hydrocyanique, il devient brun, et on peut le laver sans qu'il verdisse ni se dissolve. Je l'ai traité ensuite par du cyanure potassique; il s'y est dissous, mais le liquide, livré à l'évaporation spontanée, n'a fourni que du vanadate potassique neutre, en exhalant toujours l'odeur de l'acide hydrocyanique.

Le *cyanure ferroso-vanadique* se précipite sous forme d'une masse volumineuse, d'un beau jaune de citron, tirant tant soit peu sur le vert. Il n'est point dissous par les acides étendus. A l'air, il devient d'un beau vert.

Le *cyanure ferrico-vanadique* se précipite à l'état de masse gélatineuse d'un vert-jaunâtre.

Oxisels vanadiques. Sulfate vanadique. On obtient ce sel en dissolvant l'acide ou l'oxide vanadique (tels qu'on les obtient par la calcination du vanadate ammonique) dans l'acide sulfurique, mêlé avec une égale quantité d'eau, et en faisant passer, dans la dissolution étendue d'eau, un courant de gaz sulfide hydrique, pour réduire même les dernières traces d'acide vanadique dissous. A cet effet, on peut aussi se servir d'acide oxalique. On évapore le liquide jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique commence à se concentrer; le sel se dépose alors sous forme d'une croûte cristalline, transparente, d'un bleu sale. On fait égoutter l'acide, et pour enlever l'excès d'acide dont le sel est imbibé, on le lave avec de l'alcool anhydre. Peu à peu le sel se gonfle et se réduit en une poudre cristalline, légère, d'un bleu d'outremer; on le lave à l'alcool anhydre, qu'il colore toujours en bleu, quoiqu'il ne s'y dissolve qu'en très-petite quantité. On le sèche ensuite en le plaçant sous une cloche, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique ou du chlorure calcique. Il paraît qu'il existe une différence essentielle entre le sel cristallisé au milieu de l'acide concentré, et le sel bleu pulvérulent; mais j'ignore en quoi elle consiste. Il est probable que le premier est un sursel ; car la poudre bleue, que j'ai analysée, consiste en sulfate neutre. Sous cette forme le sulfate vanadique paraît peu soluble dans l'eau froide; il s'y délaie d'abord, et ne se dissout qu'avec une extrême lenteur : mais dans l'eau chaude il se dissout promptement. D'un autre côté il est déliquescent, et si on le laisse exposé à l'air humide et chaud, il forme en peu d'heures un sirop, tandis que la même quantité de sulfate, conservée sous l'eau, reste presque entièrement sans se dissoudre. Il est assez difficile d'obtenir ce sel en

cristaux réguliers. Le meilleur moyen pour le faire cristalliser, est de laisser tomber en déliquescence le sulfate sec, et de l'abandonner ensuite à lui-même pendant quelques semaines. Un très-petit excès d'acide favorise souvent l'expérience, qui ne réussit jamais quand le temps est humide. Les cristaux consistent pour la plupart en un agrégat de prismes; mais j'en ai obtenu qui étaient de simples prismes très-courts, droits et à base rhombe, ayant de petites facettes triangulaires obliques aux sommets de chaque arête aiguë. Leur couleur est le beau bleu du sulfate cuivrique, peut-être un peu plus foncé. Ce sel contient 17,9 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui de la base comme 2 à 1. C'est aussi la composition de la poudre précipitée par l'alcool. Le sulfate vanadique se décompose au feu. L'oxide se convertit en acide vanadique aux dépens de l'acide sulfurique; il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre, et il reste de l'acide vanadique fondu. Si l'on fait digérer avec de l'hydrate vanadique une dissolution un peu concentrée de sulfate, l'hydrate se dissout, et on obtient un soussel soluble qui par l'évaporation spontanée se dessèche en un vernis bleu et transparent, lequel devient brun et perd de l'eau lorsqu'on le chauffe jusqu'à 100°. L'eau le redissout; mais la solution exposée pendant longtemps à l'influence de l'air, verdit, et le sel se transforme enfin en vanadate vanadique, qui se dépose, et laisse le sel neutre bleu, à l'état de dissolution concentrée.

Sulfate vanadico-potassique. On l'obtient en mêlant, dans les proportions convenables, les dissolutions des deux sels neutres. Le sel double ne cristallise pas, mais il se dessèche en une masse gommeuse, d'un bleu clair qui n'offre aucune trace de cristallisation.

Nitrate vanadique. L'acide nitrique dissout le vanadium, le sousoxide et l'oxide de ce métal; la dissolution a une couleur bleue, qui n'est pas altérée par l'ébullition; mais lorsqu'on dissout de l'hydrate vanadique jusqu'à saturation complète dans l'acide nitrique, et qu'on livre la dissolution à l'évaporation spontanée, la liqueur

verdit lorsqu'elle est arrivée à un certain degré de concentration, et au moment de la dessiccation complète l'acide se décompose et laisse de l'acide vanadique qui retient une petite quantité d'acide nitrique combiné.

Phosphate vanadique. Le sel neutre donne un sirop bleu, qui ne cristallise pas, et qui, lorsqu'on le dessèche à l'aide de la chaleur, devient blanc et se boursoufle comme de l'alun séché au feu. Au rouge blanc il s'arrondit et s'agglomère, mais il ne fond pas. Il est alors d'une couleur foncée, et complètement insoluble dans l'eau. On peut obtenir le phosphate en petits cristaux bleus et ténus, en le mêlant avec un certain excès d'acide phosphorique, et faisant évaporer le liquide à la température de 50°. Après quelque temps on trouve le sel neutre cristallisé au sein d'une eau-mère incolore, qui n'est que de l'acide phosphorique concentré, et qu'on peut ensuite enlever avec de l'alcool. A l'air, les cristaux tombent promptement en déliquescence. Lorsqu'on mêle une dissolution concentrée de phosphate vanadique avec de l'alcool anhydre, il s'y forme un précipité gélatineux bleu-grisâtre, qui lavé avec de l'alcool et séché est presque blanc, et ne s'altère pas à l'air. Il ne se dissout pas complètement dans l'eau, et paraît être un soussel.

Arséniate vanadique. Une dissolution de ce sel contenant un excès d'acide arsenique, donne par l'évaporation une croûte composée de petits grains cristallins d'un bleu clair, que l'on peut très-bien dépouiller de l'acide excédant par le lavage à l'eau. Ils se dissolvent dans l'eau, même chaude et aiguisée d'acide arsenique, avec une lenteur telle, qu'on les croirait insolubles; cependant l'eau peut en tenir beaucoup en dissolution. L'acide hydrochlorique les dissout promptement. Si on sature de l'acide arsenique par de l'hydrate vanadique, on obtient une solution très-concentrée qui, par l'évaporation, fournit d'une part du sel cristallisé neutre, d'une autre part une masse gommeuse, qui paraît être un soussel. L'alcool exerce sur la dissolution d'arséniate la même action que sur celle de phosphate..

Borate vanadique. Une dissolution de borax précipite les sels vanadiques en gris-brunâtre. Ce précipité se dissout dans un excès d'acide borique. La dissolution est bleue, mais elle verdit bientôt à l'air. Si on essaie de ramener au bleu une semblable solution, en y faisant passer un courant de sulfide hydrique, celui-ci convertit l'oxide vanadique en sulfide vanadeux, qui reste dissous dans l'acide borique, et colore la liqueur en brun très-intense. L'acide sulfurique précipite cette solution de suite, et le précipité consiste en sulfide vanadeux. Livré, au contact de l'air, à l'évaporation spontanée, le liquide verdit bientôt, et laisse enfin un mélange solide, brun-verdâtre, de sulfate et de vanadate vanadiques, de soufre, et d'acide borique en paillettes cristallines.

Carbonate vanadique. Il paraît qu'on ne peut pas obtenir ce sel par la voie humide. J'ai dit plus haut que le précipité formé par les carbonates alcalins dans les sels vanadiques, consiste en hydrate exempt d'acide carbonique ou n'en contenant que des traces; la présence de l'acide carbonique dépend de circonstances accidentelles, comme cela arrive aussi pour les oxides du cobalt et du nickel.

Silicate vanadique. Préparé par double décomposition, ce sel forme un précipité grisâtre qui verdit par la dessiccation. L'eau n'enlève rien de la poudre verte.

Molybdate vanadique. Lorsqu'on mêle du sulfate vanadique avec du molybdate ammonique, tous les deux dissous, on obtient un liquide d'une belle couleur pourpre, semblable à celle du tungstate molybdique. D'après cela je croyais qu'il y avait échange d'oxigène, et qu'il se formait un vanadate molybdique. Mais lorsqu'on mêle un sel molybdique avec du vanadate ammonique, il devient jaune et non pas pourpre. La couleur pourpre s'évanouit peu à peu à l'air; elle est remplacée d'abord par le bleu, puis par le vert et enfin par le jaune, sans que le liquide soit troublé.

Tungstate vanadique. Ce sel se précipite sous forme d'une poudre jaune-brunâtre. Il se dissout dans une suf-

fisante quantité d'eau, et lorsqu'on le laisse dans le liquide, il se dissout sans addition d'eau, à mesure que l'oxide vanadique s'acidifie. La dissolution contient à la fin une combinaison jaune des deux acides.

Chromate vanadique. L'acide chromique pur dissout l'hydrate vanadique. Par l'évaporation spontanée, la dissolution, qui est d'un jaune brunâtre, laisse un vernis brun et poli, sans traces de cristallisation. Ce vernis ne se redissout pas complètement dans l'eau, et la nouvelle dissolution est jaune. Le sulfide hydrique en précipite une masse verdâtre, et le liquide se décolore.

Oxalate vanadique. L'acide oxalique, saturé d'hydrate vanadique et évaporé, donne un vernis bleu, translucide, qui se dissout lentement dans l'eau froide, plus promptement dans l'eau chaude. Ce sel, mêlé avec de l'acide oxalique, donne un sel cristallisé bleu, très-soluble dans l'eau. Il reste à déterminer si le premier est un sel neutre ou basique, et si le second, comme il paraît probable, est un sursel.

Oxalate vanadico-potassique. Ce sel donne une masse bleue, non cristallisée. L'acide oxalique et les bioxalates décomposent l'acide vanadique, et forment des sels vanadiques bleus.

Tartrate vanadique. Ce sel est d'un bleu clair dont la beauté remarquable provient de ce qu'il n'est pas sujet à verdir au contact de l'air. A l'état sec, il forme une masse transparente et fendillée, qui demande plusieurs heures pour se dissoudre dans l'eau froide, mais que l'eau chaude dissout plus promptement. L'ammoniaque caustique la dissout ; la dissolution a une belle couleur pourpre, qu'elle perd par l'acidification de l'oxide vanadique, lorsqu'on l'expose à l'air.

Tartrate vanadico-potassique. Ce sel se présente, comme le précédent, sous forme d'un masse extractive, fendillée, d'une couleur bleue tirant fortement sur le violet. On l'obtient même, lorsqu'on dissout l'acide vanadique à l'aide du bitartrate potassique, circonstance dans laquelle une partie de l'acide tartrique se décompose.

L'ammoniaque ne précipite point le tartrate double, mais il lui donne une couleur pourpre magnifique, qui est détruite par l'influence de l'air.

Citrate vanadique. Ce sel est également incristallisable, et donne une masse fendillée, d'une couleur bleue très-foncée. Il se redissout très-lentement dans l'eau froide; la dissolution est d'un bleu pur. L'ammoniaque le dissout en prenant une couleur brun-jaunâtre, qui peu à peu disparaît par l'effet de l'oxidation à l'air.

Acétate vanadique. L'acide acétique étendu ne dissout que fort peu d'hydrate vanadique. Le liquide est d'un bleu pâle, et laisse déposer, quand on l'abandonne à l'évaporation spontanée, une poudre blanche, tandis que l'excès d'acide se vaporise. Évaporé dans une étuve il verdit, et le résidu n'est plus soluble, même dans de l'acide acétique concentré. L'acétate potassique ne précipite point les sels vanadiques. L'acide acétique concentré dissout l'hydrate vanadique, mais la dissolution verdit par l'évaporation spontanée, et laisse enfin une poudre grenue, composée de cristaux microscopiques, d'un vert foncé, qui sont opaques, et affectent la forme de cubes ou de prismes rectangulaires très-courts. Ils se dissolvent très-lentement dans l'eau; la dissolution est d'un vert foncé.

Formiate vanadique. L'acide formique (artificiel) dissout l'hydrate vanadique, et donne, par l'évaporation spontanée, une masse saline bleue et opaque, qui se dissout facilement dans l'eau froide; mais cette solution, qui ne contient point d'eau en excès, verdit peu à peu au contact de l'air. Le sel entièrement séché est brun-violet, et ne se redissout pas complètement dans l'eau.

Succinate vanadique. L'acide succinique dissout fort peu d'hydrate vanadique, en sorte que le liquide se colore à peine. Par l'évaporation, on obtient le succinate sous forme d'une poudre blanchâtre, entremêlée de cristaux d'acide succinique. Cependant les sels vanadiques ne

sont point précipités par les succinates neutres, mais le mélange commence bientôt à verdir.

Benzoate vanadique. Une solution bouillante d'acide benzoïque dissout un peu d'hydrate vanadique; soumise à une lente évaporation, la dissolution laisse déposer une poudre jaune, et l'excès d'acide cristallise tout autour.

2. *Sels où l'acide vanadique est base, et halosels correspondans. Sels hypervanadiques.*

Ces sels sont rouges ou jaunes. Leur saveur est fortement astringente, comme celle des sels ferriques, et en même temps aigrelette. Les sels neutres, dissous dans l'eau et soumis à l'évaporation à chaud, déposent, lorsqu'ils sont arrivés à un certain degré de cencentration, une masse d'un rouge-brun, non cristallisée, qui est une espèce de soussel. Souvent les dissolutions des sels hypervanadiques se décolorent complètement lorsqu'on les chauffe; changement qui paraît être de la même nature que celui que présentent plusieurs vanadates, et dont je parlerai plus bas. Exposées à l'air pendant quelque temps, ces dissolutions verdissent peu à peu, probablement par suite d'une réduction partielle que subit l'acide vanadique par la poussière atmosphérique. Les sels hypervanadiques sont ramenés au bleu par un grand nombre de corps désoxidans, tels que le sulfide hydrique, l'alcool, le sucre, plusieurs acides végétaux, le tannin, etc. Ce dernier leur donne une couleur bleue tellement foncée qu'elle paraît noire; mais, après avoir été étendue d'eau, la liqueur est d'un bleu trè-pur, quoique extrêmement foncé. Le cyanure ferroso-potassique y détermine un précipité vert.

Halosels. Chloride vanadique. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz chlore sur du sousoxide de vanadium, mêlé avec un peu de charbon sec. Le chloride distille sous forme de gouttelettes jaunes, qui consistent en une dissolution de gaz chlore dans le chloride. Le liquide a une couleur jaune. On le débarrasse du

chlore excédant en y faisant passer un courant d'air atmosphérique, préalablement desséché au moyen du chlorure calcique fondu. Lorsque l'air qui a passé à travers le chloride ne répand plus d'odeur de chlore, mais sent seulement l'acide hydrochlorique, on fait cesser le courant. Une petite portion du chloride se vaporise dans cette circonstance; pour éviter la plus légère perte du vanadium, on peut faire passer l'air dans de l'eau mêlée avec un peu d'ammoniaque. Après avoir été débarrassé du chlore, le chloride vanadique est d'un jaune beaucoup plus pâle. Il ne bout pas à la température de 100°; mais il se vaporise facilement et répand, au contact de l'air, une fumée jaune-rougeâtre, en déposant de l'acide vanadique sous forme d'une poussière extrêmement fine. La partie liquide attire l'humidité de l'air, devient rouge, et se coagule ensuite en déposant un chloride basique. Le liquide peut être étendu d'eau, qui dissout la partie coagulée, prend une couleur jaune-pâle et une saveur purement astringente. A l'état concentré, cette dissolution exhale du chlore, et verdit lorsqu'on la chauffe; elle finit par se convertir en grande partie en chlorure. L'alcool anhydre colore en rouge le chloride avec lequel on le mêle, et donne en peu de temps naissance à de l'éther, tandis que le liquide est coloré, d'abord en vert, puis en bleu. Le potassium peut être conservé sous le chloride anhydre; mais il brûle dans son gaz. L'acide hydrochlorique dissout l'acide vanadique en prenant une couleur rouge, et répandant une odeur de chlore. Le chloride vanadique absorbe le gaz ammoniaque en s'échauffant beaucoup. La combinaison peut être sublimée, et forme alors une poudre blanche non cristalline. Chauffée au milieu d'un courant de gaz ammoniaque, elle est décomposée par ce gaz au-dessous de la chaleur rouge, il se forme du sel ammoniac, du gaz nitrogène et du vanadium réduit, comme nous l'avons vu plus haut.

Iodide de vanadium. Par la voie sèche, le vanadium se combine difficilement avec l'iode. Je l'ai chauffé

jusqu'au rouge dans le gaz iode, sans qu'il ait paru se combiner avec lui. A la vérité, il s'est sublimé une petite quantité d'une substance orangée, fondue, qui s'est solidifiée par le refroidissement, en prenant une couleur jaune de paille. Elle se dissolvait difficilement dans l'eau. Je n'oserais affirmer que cette substance était de l'iodide; car lorsqu'on prépare le chloride, on obtient également un petit sublimé de même apparence, et qui n'est que de l'acide vanadique, dont la formation est due à la présence d'une très-petite quantité d'air ou d'humidité.

Fluoride vanadique. L'acide hydrofluorique dissout l'acide vanadique à l'aide de la chaleur. La dissolution est incolore, et lorsqu'on l'évapore à une température qui ne dépasse point 40°, elle laisse une masse solide, blanche, qui se dissout de nouveau dans l'eau. Exposé à une température plus élevée, le sel devient rouge, mais se dissout encore dans l'eau; mais lorsqu'on le chauffe plus fortement encore, il degage de l'acide hydrofluorique, et laisse de l'acide vanadique. Un mélange de vanadate et de fluorure sodiques, distillé dans une cornue de platine avec de l'acide sulfurique fumant, ne donne que de l'acide hydrofluorique, et tout l'acide vanadique se trouve combiné avec le sulfate acide formé.

Fluoride silicico-vanadique. L'acide hydrofluosilicique dissout l'acide vanadique en prenant une couleur rouge. Après l'évaporation au bain-marie, il reste une masse non cristallisée, orange. Lorsqu'on verse de l'eau sur cette masse, celle-ci se dissout en partie, en donnant naissance à une dissolution jaune-pâle; mais une grande partie reste en non-solution à l'état de masse vert-foncé, que l'acide sulfurique dissout avec dégagement de gaz fluoride silicique, et formation d'un liquide rouge.

Cyanure ferroso-hypervanadique. Il forme un précipité d'une belle couleur verte. Les substances qui réduisent facilement les autres sels hypervanadiques, le ramènent aisément au jaune. Il prend aussi naissance lorsqu'on expose à l'air du cyanure ferroso-vanadique

humide ; mais dans ce cas, il est à l'état de soussel.

Oxisels. Sulfate hypervanadique. Pour l'obtenir à l'état neutre, on dissout l'acide vanadique dans de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, en chauffant légèrement le mélange sur une lampe à esprit de vin. On finit par évaporer l'acide excédant à la température la moins élevée possible. Lorsque la masse ne fume plus, on la laisse refroidir. Le sulfate reste sous forme de paillettes cristallines, d'un brun-rougeâtre. Il est fortement déliquescent, et se convertit en peu d'heures en un sirop rouge et transparent, que l'on peut étendre d'eau ou d'alcool anhydre sans qu'il se trouble. La dissolution dans l'eau est d'un jaune pâle. Chauffée jusqu'au point d'ébullition, elle dépose une masse rouge qui est un soussel. La partie liquide évaporée, donne une masse sirupeuse rouge contenant un excès d'acide. On obtient un soussel soluble lorsqu'on dissout le sulfate vanadique neutre dans de l'acide nitrique, et qu'on fait ensuite évaporer la dissolution jusqu'à siccité. Le soussel est déliquescent, et sa dissolution dans l'eau est presque entièrement incolore. La base y contient moitié autant d'oxigène que l'acide.

Sulfate hypervanadico-potassique. On obtient ce sel en ajoutant à une dissolution de vanadate potassique la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour former des sulfates tant avec l'acide qu'avec la base. Le sel double se dépose par une évaporation lente en petits grains mamelonnés jaunes, peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Nitrate hypervanadique. L'acide nitrique dissout fort peu d'acide vanadique; il en est coloré en jaune pâle. Par l'évaporation spontanée, l'acide nitrique s'évapore presque entièrement. Cependant la masse sèche cède à l'eau encore un peu de nitrate hypervanadique.

Phosphate hypervanadique. Pour obtenir ce sel, on dissout le phosphate vanadique dans de l'acide nitrique; on fait évaporer la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit fortement colorée en rouge, et qu'elle commence à répandre

des fumées d'acide nitrique, puis on la laisse refroidir lentement. Le phosphate vanadique se dépose peu à peu sous forme de petits cristaux grenus du plus beau jaune de citron. L'eau-mère, devenue incolore, donne encore une nouvelle quantité de phosphate, lorsqu'on fait évaporer l'acide nitrique. Le phosphate est très-peu soluble dans l'eau froide, et peut, par conséquent, être purgé d'acide nitrique par le lavage. Il contient de l'eau de cristallisation, qu'il perd à la température de 100°; il devient alors d'un jaune de paille. Sa solution dans l'eau est jaune. Au feu, il se transforme en un mélange de phosphate vanadique et hypervanadique. Lorsqu'on dissout l'acide vanadique dans de l'acide phosphorique, on n'obtient qu'un sirop rouge, qui ne cristallise pas.

Phosphate hypervanadico-sodique. Lorsqu'on mêle ensemble du phosphate et du vanadate sodique, et qu'on y ajoute un peu d'acide nitrique, qui s'empare de la plus grande partie de la soude, cette dissolution donne, par l'évaporation, de petits cristaux mamelonnés, jaune-citron, plus solubles dans l'eau que le phosphate hypervanadique simple. La dissolution de ce sel, évaporée à sec, donne un vernis translucide et jaune.

Phosphate hypervanadico-silicique. Cette combinaison particulière me serait probablement restée inconnue, si on ne l'obtenait lorsqu'on s'occupe de la purification de l'acide vanadique, tel qu'on l'extrait des scories. On voit alors fort souvent se former de petites écailles cristallines jaunes, qui brillent dans le liquide lorsqu'on le remue. Après en avoir fait l'analyse, j'ai trouvé que ce sel peut être produit artificiellement. A cet effet, on mêle un phosphate, un vanadate et un silicate, et l'on ajoute au mélange de l'acide nitrique en excès qui dissout le tout; on évapore ensuite presqu'à siccité, et on délaie le résidu dans de l'eau; la combinaison des trois acides reste alors indissoute, sous forme de paillettes jaune-citron, très-légères. On recueille ces cristaux sur un filtre, on les lave avec un peu d'eau froide, car ils se dissolvent en quantité notable dans

l'eau chaude, on les exprime, et on les sèche. Cette combinaison, dissoute dans l'eau, cristallise de nouveau en paillettes, lorsqu'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Elle contient de l'eau de cristallisation, qu'elle perd à une température peu élevée, en prenant une couleur jaune de paille. Elle ne fond point à la chaleur rouge. Elle est composée de 30,0 parties d'acide phosphorique, 39,0 parties d'acide vanadique, 19,5 parties d'acide silicique, 11,5 parties d'eau. L'oxigène de chacun des trois derniers étant 3, celui de l'acide phosphorique est 5. Pour la décomposer, on la traite par le carbonate ammonique, qui laisse la silice en non-solution. L'acide vanadique s'unit avec avidité à l'acide silicique, et il paraît que d'autres acides forment avec l'acide vanadique et la silice des combinaisons analogues; car l'acide vanadique silicifère se dissout dans l'acide sulfurique et dans l'acide hydrochlorique, sans que l'acide silicique reste indissous. Il n'y a d'autre moyen pour les séparer que de traiter l'acide vanadique simultanément par l'acide hydrofluorique et l'acide sulfurique. Les alcalis dissolvent l'acide vanadique silicifère, et pendant l'évaporation le liquide se prend souvent en une masse gélatineuse. L'acide silicique, séparé de l'acide vanadique par un carbonate alcalin, est dans le même état de solubilité que celui précipité par l'eau du fluoride silicique. Il contient en outre de l'acide vanadique, qu'on ne peut lui enlever qu'à l'aide d'un sulfhydrate alcalin.

Arséniate hypervanadique. L'arséniate vanadique traité par l'acide nitrique, donne un sel jaune-citron, qui se comporte absolument comme le phosphate.

Les acides oxalique, tartrique et *citrique* décomposent l'acide vanadique lorsqu'ils sont en excès; il se forme au premier instant une dissolution jaune, qui en peu de temps passe par le vert au bleu. Cependant lorsque ces acides ne sont point en excès, leur union avec l'acide vanadique peut devenir stable. Ainsi, lorsqu'après avoir oxidé l'oxalate vanadique par l'acide nitrique

et chassé ce dernier par l'évaporation, on traite la masse par l'eau, celle-ci en dissout une grande partie en prenant une couleur rouge-jaunâtre, et laissant après l'évaporation l'oxalate hypervanadique sous forme d'un extrait jaune-rougeâtre.

L'*acide acétique*, même concentré, ne dissout pas une trace d'acide vanadique.

L'*acide formique* en dissout un peu, mais le liquide n'en est point coloré. Évaporé, il laisse pour résidu une masse translucide, à peine jaunâtre, de formiate hypervanadique.

B. SELS OU LE VANADIUM EST L'ÉLÉMENT ÉLECTRONÉGATIF.

1. *Des vanadites.*

Ces sels sont des combinaisons de l'oxide vanadique avec des substances plus électropositives que lui. Je les ai peu étudiés. Leur couleur est, en général, brune. A l'état humide, ils s'oxident rapidement à l'air, et se convertissent en vanadates. Le sulfide hydrique les change en sulfovanadites, en y développant la superbe couleur pourpre qui est propre aux sulfovanadites. Les acides changent leur couleur en bleu en donnant naissance à des sels vanadiques doubles. L'infusion de noix de galle les colore en bleu foncé qui paraît noir.

Vanadite potassique. On obtient facilement ce sel en mêlant une dissolution chaude de sulfate ou de chlorure vanadique avec un léger excès de potasse caustique, et laissant le liquide brun se refroidir lentement dans un vase plein et bien fermé. Le vanadite cristallise peu à peu en écailles brunâtres et brillantes, et la dissolution pâlit graduellement, jusqu'à ce qu'elle soit enfin transparente et fort peu colorée. On sépare les cristaux de l'eau-mère; on les lave avec de l'alcool anhydre, et on finit par les sécher en les comprimant entre des doubles de papier joseph. Le vanadite potassique sec se conserve bien à l'air; j'en ai laissé pendant plus de deux mois sur un petit plat, dans mon laboratoire, sans qu'il se

soit transformé en vanadate. La masse séchée, quoique foncée de couleur, brille à peu près comme de la margarine des savons. Elle se dissout facilement dans l'eau; la solution est si fortement colorée qu'elle est à peine translucide. La potasse caustique précipite le vanadite potassique de sa dissolution aqueuse, sous forme d'une poudre brune. A l'aide de la chaleur, le sel se dissout dans le liquide, et cristallise ensuite de nouveau. Le liquide alcalin conserve une couleur jaunâtre. Au contact de l'air, la dissolution se convertit en peu de jours en un vanadate incolore.

Vanadite ammonique. On prépare ce sel comme le précédent; mais il est tellement insoluble dans un liquide qui contient de l'ammoniaque en excès, qu'il se précipite complètement, et laisse le liquide incolore. Séparé de l'eau-mère, il se dissout facilement dans l'eau pure qui en est colorée en brun. Dans le vide il paraît perdre son ammoniaque; car, après y avoir été séché, il n'est plus soluble dans l'eau.

Les vanadites des terres et des oxides métalliques sont insolubles, et se précipitent sous forme d'une poudre brune, lorsqu'on mêle leur dissolution neutre avec une dissolution de vanadite potassique cristallisé. Ils verdissent facilement lorsqu'on les lave sur le filtre. Comme il est fort difficile de précipiter le vanadium des dissolutions qui le renferment, de manière à pouvoir en déterminer le poids, on profite, pour séparer le vanadium, de l'insolubilité des vanadites, et on précipite l'oxide vanadique en combinaison avec d'autres oxides, particulièrement avec l'oxide mercurique. A cet effet, on mêle la dissolution d'un sel vanadique avec du chlorure mercurique dissous dans l'eau, et on précipite ensuite par l'ammoniaque. Le précipité consiste en un mélange de vanadite mercurique et de chlorure basique ammoniacal ordinaire; chauffé dans un creuset de platine, il laisse pour résidu de l'acide vanadique contenant un peu d'oxide mercurique. On les sépare en dissolvant l'acide dans du carbonate ammonique.

2. *Des vanadates.*

Les vanadates peuvent exister à plusieurs degrés de saturation. Dans les vanadates neutres, l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 3. Dans les bivanadates ce rapport est de : 6; mais il y a des survanadates où le rapport de l'acide à la base est plus grand encore. Les vanadates neutres à bases plus fortes, telles que les alcalis, les terres alcalines, les oxides plombique, cadmique et zincique, sont incolores. Les bivanadates sont orangés, et les survanadates sont d'un rouge brun.

Les vanadates présentent sous le rapport de la coloration cette particularité, qu'ils sont originairement jaunes, mais qu'ils perdent spontanément cette couleur. Les vanadates des alcalis fixes la perdent au bout de quelques heures, et ceux des autres bases dans l'espace de vingt-quatre heures; ce changement s'opère en peu d'instans lorsqu'on les porte à la température de 100°. Il paraît que cette décoloration est un phénomène isomérique, analogue au changement que subissent les phosphates par le feu. En sursaturant d'ammoniaque une dissolution de bivanadate ammonique, et en abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée, elle conserve sa couleur et fournit un sel jaune. En chauffant une partie de cette même solution, elle perd sa couleur, et donne un sel blanc. En saturant de même du bivanadate potassique par de l'hydrate potassique, le liquide conserve sa couleur, qui après une heure ou deux commence à disparaître. Si l'on précipite une dissolution de chlorure barytique par une solution incolore de vanadate ammonique, le mélange devient jaune, et il se forme un précipité jaune au milieu d'un liquide de même couleur. Au bout de vingt-quatre heures, le sel et l'eau-mère sont devenus incolores; mais ils perdent instantanément leur couleur, si on les chauffe près du point de l'ébullition. Cette dernière expérience prouve que la disparition de la couleur ne dépend point d'une combinaison qui se fait lente-

ment, puisque des corps déjà combinés et neutres y sont sujets. Les bases faibles, telles que les terres proprement dites et la plupart des oxides métalliques, donnent des sels colorés, qui ne perdent pas leur couleur par l'action de la chaleur.

Les acides, tels que l'acide hydrochlorique, développent dans les vanadates neutres une couleur rouge qui disparaît après une heure ou deux, de sorte que le liquide redevient incolore. Si on l'évapore alors à la température de 40°, il dépose peu à peu une masse d'un rouge brun, qui est un survanadate, si toutefois l'excès d'acide n'est pas tel que ce dépôt consiste en une combinaison des deux acides. Il se dissout bien mieux dans l'eau que l'acide pur; la dissolution est rouge, et donne, quand on l'évapore, un vernis rouge et poli, qui offre rarement des traces de cristallisation.

Les vanadates n'ont point de saveur particulière provenant de leur acide. Ils sont insolubles dans l'alcool. L'infusion de noix de galle les colore en bleu tellement foncé, que le liquide ressemble tout-à-fait à l'encre ordinaire.

Vanadate potassique. 1° *Sel neutre.* Il est très-soluble dans l'eau. La solution, presque sirupeuse, se prend par l'évaporation spontanée en une masse saline, qui finit par devenir opaque et d'un blanc terne. Comme la plupart des sels qui contiennent du vanadium, il se dissout fort lentement dans l'eau froide; une partie du sel reste long-temps dans l'eau et a l'apparence d'une terre blanche. Dans l'eau bouillante la solution s'opère plus promptement. Le sel est très-fusible au feu. Je ne saurais affirmer positivement que ce sel puisse exister à l'état coloré sous forme solide. J'en ai obtenu qui était coloré; mais la coloration peut être attribuée à la présence d'une très-petite quantité de bivanadate. Lorsque le sel se colore, la solution incolore, arrivée à un certain degré de coloration, commence à jaunir, et finit par se prendre en une masse d'un jaune pâle. Ce n'est que par l'évaporation spontanée que ce phénomène se ma-

nifeste. Je l'ai observé aussi avec le sel sodique.

2° *Bivanadate potassique.* On peut obtenir ce sel en combinant le précédent avec de l'acide vanadique, soit par la voie sèche, soit par la voie humide ; mais j'ai préféré de le préparer de la manière suivante. On dissout le vanadate neutre, qui peut sans inconvénient contenir un excès de potasse, et on ajoute à la dissolution une quantité d'acide acétique concentré plus grande que celle nécessaire pour saturer la moitié de l'alcali ; après avoir bien remué le mélange, on l'évapore s'il est trop étendu, et on en précipite le bivanadate au moyen de l'alcool. On lave le précipité à l'alcool, on le redissout dans l'eau bouillante, et on laisse lentement refroidir la solution. Le sel cristallise en feuilles larges, d'une couleur orangée très-brillante. Si on trouble la cristallisation, il se dépose en petites écailles cristallines jaunes, douées d'un éclat presque métallique, qu'elles conservent à l'état sec. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau chaude, de manière que la plus grande partie du sel cristallise par le refroidissement. Il contient 10,42 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la base comme 3 : 1. Après avoir perdu son eau, il est terne et d'un rouge briqueté. Il est insoluble dans l'alcool qui le précipite de l'eau sous forme d'une poudre d'un jaune citrin.

Vanadate sodique. 1° *Sel neutre.* Ce que je viens de dire du sel potassique est entièrement applicable au sel sodique.

2° *Le bivanadate sodique* diffère du bivanadate potassique en ce qu'il est plus soluble, et qu'il cristallise facilement par l'évaporation spontanée. Les cristaux sont grands, transparens et d'un rouge orangé superbe. Ils s'effleurissent à l'air sec, en devenant jaunes et opaques, sans perdre leur forme. L'alcool précipite ce sel complètement de sa dissolution.

Vanadate lithique. 1° *Sel neutre.* Ce sel est très-soluble dans l'eau. Sa dissolution, concentrée jusqu'à consis-

tance de sirop, se prend lentement en groupes arrondis de cristaux aciculaires, partant d'un centre commun, et allant en divergeant.

2° *Le bivanadate lithique* cristallise d'une solution sirupeuse en gros cristaux, qui ressemblent entièrement au bichromate potassique. A sec, dans l'air chaud, il perd de l'eau, et devient opaque. Ce bisel est insoluble dans l'alcool concentré; mais il se dissout dans l'alcool un peu affaibli, de sorte qu'il n'est précipité que très-imcomplètement, lorsqu'on mêle sa solution aqueuse avec de l'alcool.

Vanadate ammonique. 1° *Sel neutre.* Ce sel est de tous les vanadates celui qui mérite le plus d'être connu, parce qu'il nous fournit le moyen d'obtenir le vanadium et ses oxides à l'état de pureté. On le prépare en mettant du sel ammoniac en morceaux dans une solution d'un vanadate neutre potassique ou sodique. Le vanadate ammonique commence bientôt à se déposer sous forme de petits grains cristallins ou de poudre blanche. Même une dissolution de sel ammoniac en précipite une grande partie; mais ce n'est qu'en saturant le liquide de ce sel qu'on parvient à séparer tout le vanadate. A la vérité, il en reste une très-petite quantité dans le liquide; mais on peut la précipiter au moyen de l'alcool, ou en y ajoutant d'abord un sulfhydrate, ensuite un acide; néanmoins, je le répète, cette quantité est très-peu considérable. On lave le précipité, d'abord avec une dissolution de sel ammoniac, et ensuite avec de l'alcool faible, pour en séparer le chlorure ammonique. Le vanadate ammonique, séché à la température de 20° à 30°, se présente sous forme d'une poudre blanche. A une température plus élevée, il devient jaune de citron, en perdant un peu de sa base. Il est peu soluble dans l'eau froide, qui s'en sature fort lentement, mais il se dissout dans l'eau bouillante en bien plus grande quantité; dans ce cas, la solution devient jaune, quoique celle obtenue à froid soit incolore. Ce changement de couleur a lieu également dans un flacon bouché et presque rempli; il ne dépend donc pas

de la formation d'un bivanadate. Pour purifier ce sel par des cristallisations réitérées, il faut ajouter un peu d'ammoniaque à l'eau bouillante dans laquelle on le dissout; alors la solution se conserve incolore, et le sel cristallise mieux par le refroidissement. Le sel blanc ne donne jamais des cristaux réguliers; il affecte toujours la forme de grains cristallins plus ou moins grands, et réunis en une croûte cohérente, qui couvre la paroi intérieure du vase. Le résultat de la cristallisation est le même, qu'on ait recours à l'évaporation spontanée ou au refroidissement; par le premier moyen, on obtient souvent une croûte d'un jaune citrin. Lorsqu'on chauffe le vanadate ammonique sec dans un creuset couvert, l'ammoniaque réduit l'acide vanadique, et laisse après le refroidissement un oxide noir, mais qui n'est jamais à un point d'oxidation fixe. Cela tient à ce que la chaleur commence par chasser une portion d'ammoniaque sans décomposer l'acide, qu'il se produit dans le creuset une atmosphère de gaz ammoniaque, et que cet alcali réduit à l'état de sousoxide les parties d'acide vanadique qui touchent au creuset, et se trouve, par conséquent, à une température plus élevée que le milieu de la masse, où il ne se forme qu'un vanadate vanadique. Plus la chaleur est brusque, plus il y a de sousoxide de formé. Jetée dans l'eau, la masse se colore presque toujours en vert.

2° *Bivanadate ammonique.* Ce sel se dépose, par le refroidissement, en très-petits cristaux d'un rouge orangé foncé. Par l'évaporation spontanée, il forme des cristaux transparens plus grands et plus réguliers, et d'une couleur rouge plus intense que ceux des bivanadates précédens. L'alcool le précipite complètement sous forme d'une poudre jaune-citron.

3° *Survanadate ammonique.* Lorsqu'on mêle une solution de bisel avec de l'acide hydrochlorique, et qu'on l'évapore d'abord à 30° ou 40°, jusqu'à ce que le mélange soit devenu incolore, et ensuite à la température ordinaire de l'atmosphère, on obtient un dépôt cristal-

lin, brun, qui, vu au microscope, paraît composé de petits grains cubiques. C'est un mélange d'un survanadate ammonique avec un chloride vanadique basique; la formation de ce dernier dépend de ce qu'il est impossible de tomber exactement sur la quantité d'acide hydrochlorique qu'on doit ajouter au mélange.

Les vanadates ammoniques, mêlés avec de l'infusion de noix de galle, forment un liquide noir qui constitue la meilleure encre à écrire dont on puisse se servir. La quantité de sel qu'il faut pour que l'encre soit d'un noir parfait est si petite, qu'elle ne devra pas être prise en considération lorsque le vanadium sera plus généralement répandu. L'écriture obtenue avec cette encre est d'un noir parfait. Les acides la colorent en bleu, mais n'en enlèvent pas les traces, comme cela arrive quand on les met en contact avec le tannate ferrique; les alcalis étendus jusqu'au point où ils n'altèrent pas le papier, ne le dissolvent pas, et le chlore, qui détruit la couleur noire, n'efface cependant point l'écriture, même quand celle-ci est ensuite exposée à un courant d'eau. En un mot, si cette encre n'est point entièrement indélébile, elle résiste cependant fortement aux réactifs qui font instantanément disparaître l'écriture faite avec l'encre ordinaire; et, en outre, elle est plus noire et plus coulante, puisqu'elle consiste en une dissolution et non en un précipité délayé dans une solution de gomme. Reste à savoir comment elle résiste à l'action du temps.

Vanadate barytique. 1° *Sel neutre.* Il est jaune au moment où il prend naissance, et se précipite sous forme d'une masse gélatineuse. Peu à peu il se contracte, et devient blanc. On ne peut le laver sans perte; car il est légèrement soluble dans l'eau froide, et cette dissolution évaporée couvre le verre de petits grains cristallins blancs. A la chaleur rouge, il entre en fusion.

2° *Bivanadate barytique.* On le prépare en mêlant une dissolution de chlorure barytique avec du bivanadate potassique, et y ajoutant de l'alcool. Le bivanadate se précipite alors sous forme d'une poudre jaune qui, lors-

qu'on remue le liquide, paraît composée de petites écailles brillantes. Il n'est pas très-soluble dans l'eau, et donne par l'évaporation spontanée de petits cristaux jaunes orangés. L'acide sulfurique ne décompose pas entièrement le vanadate barytique. Pour que la décomposition soit complète, il faut faire fondre le sel, à l'aide de la chaleur rouge, avec du bisulfate potassique.

Vanadate strontique. 1° *Sel neutre.* Ce sel est plus soluble dans l'eau que le précédent. Il ne se précipite pas quand on le prépare par double décomposition; mais si l'on abandonne le liquide à lui-même, le sel strontique se dépose peu à peu sur le verre, qu'il couvre de petits grains cristallins blancs, fort peu solubles dans l'eau. 2° *Le bivanadate strontique* s'obtient et se comporte comme le sel barytique.

Vanadate calcique. 1° *Sel neutre.* Ce sel est encore plus soluble que le vanadate strontique. On l'obtient en évaporant à une douce chaleur un mélange de nitrate calcique et de vanadate ammonique. Il se forme une croûte cristalline blanche. L'alcool ne le précipite que difficilement de cette solution.

2° *Le bivanadate calcique* est très-soluble dans l'eau, et donne, par l'évaporation spontanée, de grands cristaux d'un beau rouge orangé, qui ressemblent à ceux du bivanadate sodique, mais ne s'effleurissent pas à l'air.

Vanadate magnésique. 1° *Sel neutre.* Ce sel a le même degré de solubilité dans l'eau que les sels à base d'alcali fixe. Sa dissolution, concentrée jusqu'à consistance de sirop, se prend peu à peu en une masse cristalline, composée de plusieurs centres, d'où partent des rayons concentriques, tout comme cela arrive pour le vanadate lithique.

2° *Le bivanadate magnésique* est moins soluble que le vanadate neutre, et laisse, après l'évaporation spontanée, de petites feuilles cristallines jaunes. L'alcool le précipite de sa dissolution; cependant celle-ci reste colorée, quoiqu'une nouvelle addition d'alcool ne la trouble plus.

Vanadates aluminique, glucique et yttrique. Les sels neutres de ces terres, ainsi que les bisels des deux premières, forment des précipités jaunes qui, par le lavage, se dissolvent en quantité assez grande pour colorer l'eau en jaune. Le bivanadate yttrique est soluble dans l'eau et ne se précipite pas.

Vanadate zirconique. Le sel neutre et le bisel sont solubles dans l'eau, par conséquent les vanadates ne précipitent pas les sels zirconiques neutres.

Vanadate thorique. 1° *Sel neutre.* Il forme un précipité jaune qui ne se dissout point, même lorsqu'on chauffe le liquide d'où il s'est précipité. 2° *Le bisel* est soluble dans l'eau.

Vanadate manganeux. 1° *Sel neutre.* Pour préparer ce sel, ainsi que quelques autres sels métalliques solubles, on dissout le chlorure métallique dans l'eau, on y ajoute du vanadate ou du bivanadate potassique, en conservant toujours un excès de chlorure dans la liqueur, et on précipite le mélange par de l'alcool. Le précipité est ordinairement une poudre jaune d'ocre, qu'on lave à l'alcool, qu'on dissout dans l'eau et qu'on fait cristalliser par l'évaporation spontanée. Le vanadate manganeux donne de petits cristaux d'une couleur tellement brune, qu'ils paraissent noirs. Leur dissolution est jaune. Ce sel n'est pas très-soluble dans l'eau froide.

2° *Le bivanadate manganeux*, précipité par l'alcool, ressemble au vanadate neutre, quant à l'aspect; il se dissout difficilement dans l'eau; la solution est jaune, et dépose, par l'évaporation, de petits grains cristallins rouges, qui ne sont pas plus grands quand on a recours à l'évaporation spontanée pour les obtenir.

Vanadate ferreux. 1° *Sel neutre* Ce sel est un précipité d'un brun-grisâtre foncé, qui ressemble si peu aux vanadates, qu'on est conduit à conjecturer qu'il s'est formé un sousvanadite ferrique. Aussi l'acide hydrochlorique le dissout-il avec une couleur verte. 2° *Le bivanadate* se précipite en vert-foncé, et change bientôt de couleur; le liquide devient vert, et le

précipité prend une couleur grisâtre, et au bout de vingt-quatre heures, un aspect cristallin.

Vanadate ferrique. 1° *Sel neutre.* C'est un précipité léger, d'un jaune de paille; il se dissout en petite quantité dans l'eau, de manière que les premières parties du précipité se redissolvent lorsqu'on remue le liquide. 2° *Le bisel* se précipite avec la même couleur, mais en peu de temps il prend une apparence cristalline.

Vanadate cobaltique. Le *sel neutre* se précipite sous forme d'une poudre jaune de paille tirant sur le rouge. Le bisel est soluble. L'alcool le précipite à l'état de poudre d'un jaune sale.

Vanadate niccolique. Le *sel neutre* et le *bisel* sont solubles. L'alcool les précipite sous forme d'une poudre jaune sale; le bisel tire en outre sur le brun. Leurs dissolutions dans l'eau sont jaunes, et laissent par l'évaporation une masse cristalline d'un jaune sale; celle du bisel est composée de petits cristaux jaunes et prismatiques. L'ammoniaque ne le dissout pas en bleu.

Vanadate zincique. Le sel *neutre* est blanc, et insoluble même dans l'eau bouillante. Le *bisel* est très-soluble, et donne par l'évaporation des cristaux transparens d'un jaune tirant sur l'orange.

Vanadate cadmique. Le sel *neutre* se précipite de suite; il est presque blanc. Une autre partie se dépose au bout de quelque temps en petits grains. Le *bisel* est soluble.

Les vanadates stanneux et stannique sont solubles.

Vanadate plombique. Le sel *neutre* se précipite à l'état de masse gélatineuse, jaune, qui se contracte au bout de quelques heures et devient blanche. Les bivanadates versés dans la dissolution d'acétate plombique, n'en précipitent que du sel neutre, quand le sel plombique est en excès. En lavant le précipité, l'eau se colore toujours en jaune et en dissout des quantités sensibles, même lorsque le précipité est un soussel. Le vanadate plombique est très-fusible, et devient jaune rougeâtre

par la fusion. L'acide nitrique froid ou tiède le dissout sans se colorer. Mais si on chauffe la dissolution jusqu'à l'ébullition, elle laisse tomber une masse brune, qui est un sursel à grand excès d'acide vanadique. Le *bisel* est précipité d'une solution de nitrate plombique, lorsqu'on y verse du bivanadate potassique. Il est d'un beau jaune, qui ne change pas. Les carbonates potassique et sodique ne décomposent point le vanadate plombique, même à la température de 100°, ni lorsqu'on le soumet à l'action de ces carbonates sans l'avoir préalablement séché. Ils enlèvent au bivanadate la moitié de son acide. L'acide sulfurique ne décompose jamais complètement le vanadate plombique. Il faut que le sulfate plombique formé soit fondu avec du bisulfate potassique si l'on veut lui enlever les dernières traces d'acide vanadique. Les sulfhydrates ne décomposent qu'incomplètement le vanadate plombique, en laissant un soussulfovanadate plombique.

Le minéral de Zimapan, qui a été considéré comme un chromate de plomb, et que Del Rio annonça être au moins un souschromate, consiste en une masse cristalline blanche qui est composée de chlorure plombique bibasique et de *vanadate sesquiplombique*, et renferme en outre des traces d'arséniate de plomb, d'hydrate de fer et d'alumine. Le sousvanadate y entre pour les $\frac{3}{4}$ du poids de la mine.

Vanadate uranique. Le sel *neutre* et le *bisel* sont insolubles, et se précipitent sous forme d'une poudre jaune-citron pâle, bien plus claire que celle de chacun des constituans.

Vanadate cuivrique. Le sel *neutre* est soluble en jaune, et donne par l'évaporation une masse jaune foncé, nullement cristalline. Le *bisel* obtenu par double décomposition, se dépose peu à peu sous forme d'une croûte cristalline jaune.

Vanadate mercureux. Le *sel neutre* obtenu par double décomposition, donne un liquide d'un jaune orangé, qui ne laisse déposer que fort peu de sel, et qui s'éclaircit

en conservant sa couleur. Le *bisel*, au contraire, se précipite et laisse un liquide incolore ; le précipité est d'un jaune orangé très-prononcé.

Vanadate mercurique. Le sel *neutre* forme un précipité jaune citrin; il est légèrement soluble dans l'eau, qu'il colore en orange. Le *bisel* est jaune et soluble dans l'eau, et il n'est point précipité, même par de l'alcool. Le vanadate mercurique, chauffé au rouge, retient encore une partie considérable de sa base, qu'il n'abandonne que lorsqu'on y ajoute un carbonate alcalin.

Vanadate argentique. Le sel *neutre* se précipite sous forme d'une masse jaune, qui devient blanche en peu de minutes. Elle jaunit de nouveau lorsqu'on la chauffe légèrement, ou qu'on la laisse pendant vingt-quatre heures au milieu du liquide d'où elle a été précipitée. Le *bisel* forme une masse d'une couleur orangée foncée, qui ne devient pas blanche, mais que l'eau dissout en petite quantité lorsqu'on la lave. Le vanadate argentique est soluble dans l'acide nitrique, ainsi que dans l'ammoniaque étendue de beaucoup d'eau. La dissolution ammoniacale est jaune pâle, et donne, par l'évaporation spontanée, des cristaux de vanadate argentique ammoniacal. Elle est précipitée par l'ammoniaque concentrée. Le *bivanadate* est très-soluble, et cristallise par le refroidissement.

Des vanadates verts.

Lorsqu'on combine l'oxide vert de vanadium avec une petite quantité d'une base, il en résulte une combinaison verte. Celles de ces combinaisons qui ont pour base un alcali, sont solubles dans l'eau; celles à base de terres et d'oxides métalliques, sont pour la plupart insolubles. A l'état sec, elles paraissent noires. Il est difficile de dire avec certitude ce que sont ces sels verts; mais il paraît qu'ils consistent, ou en sels doubles composés d'un vanadate et d'un vanadite, ou en hypovanadates, c'est-à-dire en combinaisons formées d'une base avec un acide, composé de deux atomes de radical sur cinq atomes

d'oxigène, et saturant une quantité de base qui contient deux atomes d'oxigène.

La composition peut fort bien être la même dans ces deux suppositions; mais si celle annoncée en dernier lieu était conforme à la vérité, les sels verts ne devraient pas être décomposés par une base forte, telle que la potasse et l'ammoniaque. C'est cependant ce qui arrive; car un excès d'une de ces bases ajouté à un sel vert, précipite après quelques instans un vanadite, insoluble dans le liquide alcalin, qui devient incolore. Les sels verts paraissent être incristallisables; cependant une dissolution d'oxide vanadique dans du carbonate ammonique, exposée à l'influence de l'air, laisse déposer des cristaux d'un vert foncé, qui sont du vanadate ammonique vert. Les solutions un peu concentrées des sels verts peuvent être évaporées à sec, sans qu'elles présentent des signes d'oxidation; mais lorsqu'elles sont étendues, la couleur verte disparaît bientôt, et le liquide devient incolore, c'est-à-dire se transforme en vanadate.

3. *Sulfosels.*

Je n'ai étudié ces sels que très-superficiellement; presque tout ce que je puis en dire, c'est qu'ils existent.

Les sulfovanadates alcalins sont solubles dans l'eau; les dissolutions ont une belle couleur, semblable à celle de la bière anglaise. On les obtient, soit en décomposant les vanadates par du sulfide hydrique, soit en dissolvant l'acide vanadique dans un sulfhydrate, soit enfin en faisant fondre des substances qui contiennent du vanadium, avec un carbonate alcalin et du soufre. Cette dernière méthode fournit souvent un bon moyen pour extraire les dernières portions de vanadium. Les sulfovanadates sont précipités, par l'alcool, de leurs solutions concentrées. Le précipité, qui n'a rien de cristallin, est souvent d'un rouge foncé très-beau. Le sel potassique dissous dans l'eau et évaporé dans le vide, ne cristallise pas. Le résidu est pulvérulent, brun et parfaitement soluble

dans l'eau. Les sulfovanadates des terres alcalines sont bien moins solubles dans l'eau. Ils se précipitent par double décomposition quand on emploie des solutions un peu concentrées. Les autres bases donnent généralement des sels insolubles.

Les sulfovanadites sont remarquables par la couleur pourpre magnifique de leurs solutions. Elle rivalise en beauté et en richesse avec celle des dissolutions des oximanganates. Mais pour l'obtenir dans toute sa beauté, il faut éviter la présence de tout autre oxide métallique électropositif, et avoir soin que les sulfhydrates dont on se sert pour les produire, ne contiennent point de bisulfure; car, dans ce cas, il se forme en même temps un sulfovanadate, dont la couleur diminue considérablement la beauté de celle du sulfovanadite. Autant que je puis en juger par le peu d'expériences que j'ai faites avec ces sels, les sulfovanadites ressemblent aux sulfovanadates, comme les sulfarsénites aux sulfarséniates.

Poids de l'atome du vanadium.

L'expérience fondamentale pour déterminer le poids exact de l'atome du vanadium, est la réduction, par le gaz hydrogène, de l'acide vanadique fondu. Dans cette expérience, l'acide n'est point entièrement réduit; c'est le sousoxide qui reste. Pour 100 parties de sousoxide restant, l'acide avait perdu dans quatre expériences 20,901; 20,916; 20,840; 20,952 parties d'oxigène : le nombre moyen est 20,927. Les 100 parties de sousoxide, traitées par le gaz chlore sec, se convertissent en chloride vanadique, en laissant 40,309 (c'est-à-dire le tiers du poids primitif) d'acide vanadique; d'où il suit que le sousoxide contient une quantité d'oxigène égale à la moitié de celle que l'hydrogène a enlevée à l'acide. L'oxide vanadique réduit par l'hydrogène perd, sur 100 parties de sousoxide restant, 10,463 parties d'oxigène, c'est-à-dire une quantité égale à celle contenue dans le sousoxide. Il s'ensuit que, dans ces trois

oxides, le métal est combiné avec des quantités d'oxigène qui sont entre elles dans le rapport de 1, 2 et 3; et comme l'acide vanadique sature une quantité de base dont l'oxigène est à celui de l'acide comme 1 : 3, on peut considérer comme prouvé que l'acide vanadique contient trois atomes d'oxigène, l'oxide deux et le sous-oxide un. Reste à savoir si l'acide contient un ou deux atomes de vanadium. Mais comme les oxides qui contiennent trois atomes d'oxigène sur deux atomes de radical, tels que l'alumine et les oxides ferrique, manganique et chromique, donnent avec la potasse et l'acide sulfurique des sels isomorphes, analogues à l'alun; et comme nous avons vu que l'acide vanadique n'est pas dans ce cas, nous présumons que les oxides du vanadium ne contiennent qu'un seul atome de radical.

L'atome de vanadium, que nous pouvons représenter par le symbole V, pèse donc 855,84, l'oxigène étant pris pour unité, et 68,58, l'hydrogène étant pris pour unité.

Le poids du sousoxide $\dot{V} = 955,84$
— de l'oxide $\ddot{V} = 1055,84$
— de l'acide $\dddot{V} = 1155,84$

Le sulfate vanadique est $\ddot{V}\,\ddot{S}^2$, le sulfate hypervanadique $\dddot{V}\,\dddot{S}^3$, le vanadate potassique $\dot{K}\,\dddot{V}$, le chlorure vanadique $V\,A^2$, et le chloride vanadique $V\,A^3$.

FIN DU QUATRIÈME VOLUME.

NOTA. Une table synoptique des poids atomiques des corps simples et de quelques-unes de leurs combinaisons les plus importantes devait terminer ce volume; mais comme il aurait fallu, pour l'y joindre, retarder beaucoup la publication du volume présent, on la fera paraître avec le tome v.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS CE VOLUME.

IV. SELS D'AMMONIUM ..... PAGE. 1

A. SELS HALOÏDES D'AMMONIUM 2

Chlorure ammonique (sel ammoniac) ..... *ibid.*

Bromure, iodures, fluorures ammoniques 4

Fluorures borico-ammonique, silicico-ammonique 6

Fluorures titanico-ammonique, tantalico-ammonique 7

Oxifluorures molybdico-ammonique, tungstico-ammonique, cyanure, sulfocyanure ammoniques 8

B. HALOSELS D'AMMONIUM .....

Chlorophosphure ammoniacal, chloroborure, chloroxicarbure ammoniacaux 9

Chloroxicarbure et chloroxisulfure ammoniacal, iodure, fluoborure ammoniacaux 10

Fluosiliciure, cyanure ammoniacaux 11

C. OXISELS D'AMMONIUM .....

Sulfates, hyposulfate, sulfite ammoniques 12

Sulfite ammoniacal, hyposulfite, nitrate ammoniques 13

Nitrite, phosphates ammoniques 14

Phosphates ammonico-sodique, ammonico-lithique 16

Phosphite, hypophosphite, chlorate ammoniques 17

Iodate, carbonates ammoniques 18

Carbonate ammoniacal, oxalates ammoniques 19

Oxalate potassico-ammonique, borates ammoniques 20

Silicate, acétate, tartrates ammoniques 21

Tartrate potassico-ammonique, bitartrate potassique et borate ammonique, pyrotartrate, citrate, malate, benzoate, gallate, mucate, pyromucate, succinate ammoniques 22

Cyanite, formiate, sélénites ammoniques 23

Arséniates ammoniques 24

Arséniate ammonico-sodique, arsénite ammonique, chromate, molybdates ammoniques 25

Tungstate, antimoniate, antimonite, hypantimonite ammoniques 26

Tellurate, tantalate, aurate, nitrate et cobaltate ammoniques. 27

D. SULFOSELS D'AMMONIUM ..... *ibid.*

Sulfhydrate ammonique 28

Sulfocarbonate ammonique 29

Sulfocarbonate ammoniacal, sulfocyanhydrate ammonique ... 30

Sulfarséniates ammoniques 31

Sulfarséniate ammoniacal..... PAGE 32
Sulfarséniate sodico-ammonique sesquibasique, sulfarsénite ammonique..... 33
Hyposulfarsénite, sulfomolybdate ammoniques..... 34
Hypersulfomolybdate, sulfotungstate ammoniques..... 35
Sulfotellurate triammonique..... 36
V. SELS DE BARIUM..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES DE BARIUM.....
Chlorure barytique..... *ibid.*
Bromure, iodure barytiques..... 37
Fluorure barytique, chlorure barytique et fluorure barytique. 38
Fluorures borico-barytique, silicico-barytique..... 39
Cyanure, sulfocyanure barytiques..... 40
B. OXISELS DE BARIUM.....
Sulfate barytique..... *ibid.*
Sulfate double barytique et sodique, hyposulfate barytique. 41
Sulfite, hyposulfite barytiques..... 42
Nitrate, phosphates barytiques..... 43
Phosphate et nitrate barytiques, phosphites barytiques..... 44
Hypophosphite, chlorate barytiques..... 45
Iodate, carbonates barytiques..... 46
Oxalate, borate, silicate barytiques..... 47
Acétate, tartrate barytiques, tartrate sodico-barytique, pyrotartrate, citrate, malate, pyromalate, benzoate, gallate, mucate barytiques..... 48
Pyromucate, succinate, formiate, cyanite, séléniate, sélénites barytiques..... 49
Arséniates, arsénite, chromate, molybdate barytiques..... 50
Tungstate, antimoniate, antimonite, tantalate, manganate barytiques..... 51
C. SULFOSELS DE BARIUM.....
Sulfhydrate barytique..... *ibid.*
Sulfocarbonate, sulfocyanhydrate, sulfarséniate barytiques.. 52
Sulfarsénite, hyposulfarsénite, sulfomolybdates barytiques.. 53
Hypersulfomolybdate, sulfotungstate, sulfotellurate barytiques..... 54
VI. SELS DE STRONTIUM..... 55
A. SELS HALOÏDES DE STRONTIUM.....
Chlorure, iodure, fluorure, strontiques..... *ibid.*
Fluorures borico-strontique, silicico-strontique, cyanure, sulfocyanure strontiques..... 56
B. OXISELS DE STRONTIUM..... *ibid.*
Sulfate strontique..... *ibid.*
Hyposulfate, sulfite, hyposulfite, nitrate strontiques..... 57
Phosphate, phosphite, hypophosphite, chlorate, iodate, carbonate, oxalate, borate strontiques..... 58
Silicate, acétate, tartrate, citrate, malate, benzoate, succinate, sélénites strontiques..... 59
Arséniate, arsénite, chromate, molybdate, tungstate strontiques..... 60
C. SULFOSELS DE STRONTIUM.....
Sulfhydrate, sulfocarbonate strontiques..... *ibid.*

Sulfarséniate, sulfomolybdate, hypersulfomolybdate, sulfotungstate, sulfotellurate strontiques..... PAGE 61
VII. SELS DE CALCIUM..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES DE CALCIUM..... 62
Chlorures calciques..... *ibid.*
Bromure, iodure calciques..... 63
Fluorure calcique (spathfluor)..... 64
Fluorure calcique et sulfate calcique, fluorure borico-calcique..... 67
Fluorures silicico-calcique, titanico-calcique, tantalico-calcique..... 68
Cyanure, sulfocyanure calciques..... 69
B. OXISELS DE CALCIUM.....
Sulfate calcique (gypse)..... *ibid.*
Sulfate double calcique et sodique, hyposulfate, sulfite calciques..... 70
Hyposulfite, nitrate, phosphates calciques..... 71
Phosphite calcique..... 75
Hypophosphite, chlorate, chlorite calciques..... 76
Iodate, carbonate calciques..... 77
Carbonate calcico-sodique..... 78
Carbonate calcico-barytique, carbonate calcique et carbonate strontique, oxalate calcique..... 79
Borate, silicates calciques, calcique et potassique..... 80
Acétate, tartrate calciques, tartrate sodico-calcique, pyrotartrate, citrate calciques..... 81
Malates calciques, potassico-calcique, ammonico-calcique, benzoate calcique..... 82
Gallate, mucate, pyromucate, succinate, formiate, séléniate, sélénites calciques..... 83
Arséniates, arsénite, chromate, molybdate, tungstate calciques..... 84
Antimoniate, antimonite, tellurate, tantalate calciques, surtitanate et silicate calciques (titanite)..... 85
C. SULFOSELS DE CALCIUM.....
Sulfhydrate calcique..... *ibid.*
Sulfocarbonate, sulfocyanhydrate calciques..... 86
Sulfarséniates, sulfarsénites calciques..... 87
Hyposulfarsénite, sulfomolybdate, hypersulfomolybdate calciques..... 88
Sulfotungstate, sulfotellurate calciques..... 89
VIII. SELS DE MAGNÉSIUM..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES DE MAGNÉSIUM..... 90
Chlorure magnésique..... *ibid.*
Chlorures magnésico-potassique, magnésico-ammonique, bromure, iodure, fluorure magnésiques, fluorure borico-magnésique..... 91
Fluorures silicico-magnésique, titanico-magnésique, tantalico-magnésique, cyanure magnésique..... 92
B. OXISELS DE MAGNÉSIUM.....
Sulfate magnésique (sel d'Epsom)..... *ibid.*
Sulfates potassico-magnésique, sodico-magnésique, ammoni-

co-magnésique..... PAGE 94
Hyposulfate, sulfite magnésique, sulfite ammonico-magnésique, hyposulfite, nitrate magnésiques..... 95
Nitrate ammonico-magnésique, phosphates magnésiques, phosphates ammonico-magnésiques..... 96
Phosphite, hypophosphite, chlorate, chlorite magnésiques.. 99
Iodate, carbonates magnésiques (magnesia alba)..... 100
Carbonate potassico-magnésique..... 102
Carbonates sodico-magnésique, ammonico-magnésique.... 103
Carbonate calcico-magnésique, oxalates magnésique, ammonico-magnésique, borates magnésiques..... 104
Silicates magnésiques..... 105
Silicate calcico-magnésique, aluminate, acétate, tartrate magnésiques, tartrate potassico-magnésique, citrate magnésique..... 106
Malate, gallate, mucate, succinate, formiate, séléniate, sélénites, arséniates magnésiques..... 107
Arséniate calcico-magnésique, chromate, molybdate, tungstate magnésiques..... 108
C. SULFOSELS DE MAGNÉSIUM.....
Sulfhydrate magnésique..... *ibid.*
Sulfocarbonate, sulfarséniates magnésiques..... 109
Sulfarséniate ammonico-magnésique, sulfarsénite, sulfomolybdate magnésiques..... 110
Hypersulfomolybdate, sulfotungstate, sulfotellurate magnésiques..... 111
IX. SELS D'ALUMINIUM..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES D'ALUMINIUM.....
Chlorure aluminique..... *ibid.*
Chlorure aluminique et sulfide hydrique, chlorure aluminico-potassique ou sodique, iodure, fluorure aluminiques.. 113
Fluorure aluminico-potassique..... 114
Fluorures aluminico-sodique, aluminico-lithique, aluminico-ammonique..... 115
Fluorures borico-aluminique, silicico-aluminique, cyanure aluminique..... 116
Sulfocyanure aluminique..... 117
B. OXISELS D'ALUMINIUM.....
Sulfates aluminiques..... *ibid.*
Sulfate aluminico-potassique ou alun..... 118
Sulfates aluminico-sodique, aluminico-ammonique, hyposulfate aluminique..... 121
Sulfite, nitrates, phosphates aluminiques, phosphates aluminico-lithique, aluminico-ammonique..... 122
Phosphite, hypophosphite, chlorate, carbonate, oxalate aluminiques, oxalate aluminico-potassique, borate aluminique. 123
Silicates aluminiques, silicate aluminico-potassique (feldspath, etc.)..... 124
Silicates aluminico-sodique (albite, etc.)..... 125
Silicates aluminico-lithiques, aluminico-barytique, aluminico-calcique..... 126
Silicate aluminico-magnésique..... 127

Porcelaine, faïence, vases de terre, briques..... PAGE 127
Acétate aluminique..... 129
Tartrate, citrate, malate, benzoate aluminiques..... 130
Gallate, mucate, succinate, formiate, séléniate, sélénites, arséniate, chromate, molybdate, tungstate, antimoniate, tellurate, tantalate aluminiques..... 131
C. SULFOSELS D'ALUMINIUM..... *ibid.*
X. SELS DE GLUCIUM..... 132
A. SELS HALOÏDES DE GLUCIUM..... 133
Chlorures, bromure, iodure gluciques..... *ibid*
Fluorures glucique, glucico-potassique, silicico-glucique, cyanure et sulfocyanure gluciques..... 134
B. OXISELS DE GLUCIUM.....
Sulfates gluciques..... *ibid.*
Nitrate, phosphate, phosphite, hypophosphite, carbonate gluciques..... 135
Oxalate, silicates (émeraude, etc.), aluminate gluciques.... 136
Acétate, tartrate, citrate, succinate, gallate, sélénites, arséniate, chromate gluciques..... 137
C. SULFOSELS DE GLUCIUM..... *ibid.*
Sulfocarbonate, sulfarséniate gluciques..... *ibid.*
Sulfarsénite, sulfomolybdate, hypersulfomolybdate, sulfotungstate, sulfotellurate gluciques..... 138
XI. SELS D'YTTRIUM..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES D'YTTRIUM..... 139
Chlorures yttrique, yttrico-potassique, fluorure yttrique... *ibid.*
Fluorures borico-yttrique, silicico-yttrique, cyanure et sulfocyanure yttriques..... 140
B. OXISELS D'YTTRIUM.....
Sulfates yttrique, yttrico-potassique, nitrate, phosphates yttriques..... *ibid.*
Carbonates yttrique, yttrico-ammonique..... 141
Oxalates yttrique, yttrico-potassique, borate, silicate, acétate, tartrate, citrate, succinate, benzoate, sélénite, arséniate, chromate, molybdate, tungstate, tantalate yttriques.... 142
C. SULFOSELS D'YTTRIUM..... 143
Sulfarséniate, sulfarsénite, sulfomolybdate, hypersulfomolybdate yttriques..... *ibid.*
XII. SELS DE ZIRCONIUM..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES DE ZIRCONIUM..... 144
Chlorure zirconique, fluorures zirconique, zirconico-potassique..... *ibid.*
Fluorure silicico-potassique, cyanure, sulfocyanure zirconiques..... 145
B. OXISELS DE ZIRCONIUM.....
Sulfates zirconiques..... *ibid.*
Sulfate zirconico-potassique..... 146
Sulfate zirconico-ammonique..... 147
Nitrate, phosphate, carbonate, oxalate, borate, silicate zirconiques..... 148
Acétate, tartrate, citrate, benzoate, succinate, sélénite; arséniate, titanate zirconiques..... 149

C. Sulfosels de zirconium..... Page 149
Sulfarséniate zirconique..... *ibid.*
Sulfarsénite, hyposulfarsénite, sulfomolybdate, sulfotungstate zirconiques..... 150
XIII. SELS DE THORIUM..... *ibid.*
A. Sels haloïdes de thorium..... 151
Chlorure thorique..... *ibid.*
Chlorure thorico-potassique, bromure, fluorure thoriques.. 152
Fluorure thorico-potassique, cyanure ferroso-thorique..... 153
B. Oxisels de thorium..... *ibid.*
Sulfate thorique..... *ibid.*
Sulfate thorico-potassique..... 155
Nitrate thorique..... 156
Nitrate thorico-potassique, phosphate, borate, carbonate, oxalate thoriques, oxalate thorico-potassique, arséniate, chromate, molybdate thoriques..... 157
Tungstate, tartrate thoriques, tartrate thorico-potassiques, citrate, acétate thoriques..... 158
Succinate, formiate thoriques..... 159
C. Sulfosels de thorium..... *ibid.*
XIV. SELS DE CÉRIUM..... *ibid.*
Sels céreux, sels cériques..... 160
A. Sels haloïdes de cérium.....
Chlorure céreux..... *ibid.*
Chlorure cérique, fluorures céreux, cérique, cyanure et sulfocyanure de cérium..... 161
B. Oxisels de cérium.....
a. Sels à base d'oxide céreux..... *ibid.*
Sulfate céreux..... *ibid.*
Sulfate céroso-potassique..... 162
Hyposulfate, sulfite, nitrate, phosphate, carbonate, oxalate céreux, oxalate céroso-potassique..... 163
Silicate, acétate, tartrate, citrate, benzoate céreux..... 164
Gallate, succinate, sélénites, arséniate, chromates, molybdate céreux..... 165
b. Sels à base d'oxide cérique..... *ibid.*
Sulfates cériques..... *ibid.*
Sulfate cérico-potassique, nitrate, carbonate, oxalate, sélénites cériques..... 166
C. Sulfosels de cérium..... 167
Sulfocarbonate céreux, sulfarséniates céreux, cérique, sulfarsénite céreux, sulfomolybdates céreux, cérique, hypersulfomolybdates céreux et cérique, sulfotungstate céreux... *ibid.*
Sulfotellurate céreux..... 168
XV. SELS DE MANGANÈSE.....
Sels manganeux, sels manganiques..... *ibid.*
A. Sels haloïdes de manganèse..... 169
Chlorures manganeux, manganoso-potassique, manganique.. *ibid.*
Chloride manganique, iodure manganeux, fluorures manganeux, manganique..... 170
Fluoride manganique, fluorure silicico-manganeux..... 171
Cyanures manganeux, manganoso-potassique, sulfocyanure

manganeux. . . . . Page 172
B. Oxisels de manganèse. . . . . .
a. Sels à base d'oxide manganeux. . . . . *ibid.*
Sulfates manganeux. . . . . *ibid.*
Sulfates manganoso-potassique, manganoso-ammonique, hyposulfate manganeux. 173
Sulfite, hyposulfite, phosphate, phosphite manganeux. 174
Hypophosphite, carbonate, oxalate, borate manganeux. . . . 175
Silicates, acétate, tartrate manganeux, tartrate manganoso-potassique, malate manganeux. 176
Benzoate, succinate, formiate, sélénites, arséniate manganeux. 177
Chromate, molybdate, tungstate, antimoniate, tellurate manganeux. 178
b. Sels à base d'oxide manganique. . . . . *ibid.*
Sulfate manganique. . . . . *ibid.*
Sulfate manganico-potassique. 179
C. Sulfosels de manganèse. 180
Sulfocarbonate, sulfarséniate manganeux. . . . . *ibid.*
Sulfarsénite, hyposulfarsénite, sulfomolybdate manganeux. . 181
Hypersulfomolybdate, sulfotungstate manganeux. 182
XVI. SELS DE FER. . . . . .
Sels ferreux, sels ferriques. . . . . *ibid.*
A. Sels haloïdes de fer. 183
Chlorure ferreux. . . . . *ibid.*
Chlorures ferroso-ammonique, ferrique. 184
Chlorure ferrico-ammonique. 185
Bromures ferreux, ferrique, iodures ferreux, ferrique, fluorure ferreux. 186
Fluorures ferroso-potassique, ferrique, ferrico potassique, silicico-ferreux. 187
Fluorures silicico-ferrique, titanico-ferrique, cyanure ferreux. 188
Cyanure ferrique, cyanures doubles de fer et d'autres métaux. 189
Sels doubles formés par le cyanure ferreux. . . . . *ibid.*
Cyanure ferroso-potassique (prussiate de potasse). 191
Cyanures ferroso-sodique, ferroso-ammonique. 194
Cyanures ferroso-barytique, ferroso-strontique. 195
Cyanures ferroso-calcique, ferroso-magnésique, cyanures doubles que forme le cyanure ferreux avec les cyanures des radicaux des terres. 196
Cyanures doubles que forme le cyanure ferreux avec les cyanures des autres métaux. 197
Cyanure double ferroso-hydrique ou cyanure ferreux acide. 199
Cyanure ferroso-ferrique ou bleu de Prusse. 201
Cyanure ferrique. 207
Sels doubles de cyanure ferrique, cyanure ferrico-potassique. 208
Précipités formés par le cyanure ferrico-potassique dans les dissolutions d'oxides métalliques. 210
Cyanure ferrique acide. . . . . *ibid.*
Sulfocyanure ferreux. 211
Sulfocyanure ferrique. 212
Chlorocyanure de fer. 213
B. Oxisels de fer. . . . . *ibid.*

a. Sels à base d'oxide ferreux..... PAGE 213
Sulfates ferreux..... *ibid.*
Sulfate ferroso-potassique..... 216
Sulfate ferroso-ammonique, hyposulfate, sulfite, hyposulfite ferreux..... 217
Nitrate, phosphates, phosphite ferreux..... 218
Hypophosphite, carbonate, oxalate, borate, silicates ferreux. 219
Aluminate, acétate, tartrate ferreux..... 220
Tartrate ferroso-potassique, citrate, benzoate, gallate, succinate ferreux..... 221
Séléniate, sélénite, arséniate ferreux..... 222
Arsénite, chromate ferreux, oxide chromique et oxide ferreux, molybdate, tungstate ferreux, tungstate ferroso-manganeux, antimoniate, antimonite, tellurate, titanate ferreux, tantalate ferroso-manganeux..... 223
b. Sels à base d'oxide ferrique..... 224
Sulfates ferriques..... *ibid.*
Sulfate ferrico-potassique..... 225
Sulfate ferrico-ammonique..... 226
Sulfate ferroso-ferrique, hyposulfate, nitrates ferriques..... 227
Phosphate ferrique..... 228
Phosphite, hypophosphite, chlorate, iodate ferriques..... 229
Carbonate, oxalate, borate, silicate, acétates ferriques..... 230
Tartrates ferrique, ferrico-potassique, ferroso-ferriques, citrate, malate, gallate ferriques..... 231
Benzoates, succinate, formiate ferriques..... 232
Fulminate, séléniate, sélénites, arséniates ferriques..... 233
Arséniate ferroso-ferrique..... 234
Chromates, molybdate, antimoniate, tellurate ferriques..... 235
C. SULFOSELS DE FER..... *ibid.*
Sulcocarbonates ferreux, ferrique, sulfocyanhydrate ferrique, sulfarséniate ferreux..... 236
Sulfarséniate ferrique, sulfarsénites ferreux, ferrique, sulfomolybdate ferreux..... 237
Sulfomolybdate ferrique, hypersulfomolybdates ferreux, ferrique, sulfotungstate ferrique, sulfotellurates ferreux, ferrique..... 238
Hyposulfantimonite sesquiferreux..... 239
XVII. SELS DE COBALT..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES DE COBALT.....
Chlorure cobaltique..... *ibid.*
Iodure, fluorure cobaltiques, fluorures cobaltico-potassique, cobaltico-ammonique, silicico-cobaltique, cyanure cobaltique, cyanure double suscobaltique et potassique..... 241
Sulfocyanure cobaltique..... 242
B. OXISELS DE COBALT..... 243
Sulfates cobaltiques, cobaltico-potassique, cobaltico-ammonique, hyposulfate, nitrate, phosphate cobaltiques..... *ibid.*
Phosphite, hypophosphite, carbonate cobaltiques, carbonate cobaltico-ammonique..... 244
Oxalate, borate, silicate cobaltiques..... 245
Acétate, tartrate cobaltiques, tartrate cobaltico-potassique,

benzoate, succinate, formiate, sélénites, arséniates cobaltiques..... PAGE 246
Arsénite, chromate, molybdate, antimoniate, antimonite cobaltiques..... 248
C. SULFOSELS DE COBALT..... 249
Sulfocarbonate, sulfarséniate, sulfarsénite, sulfomolybdate, hypersulfomolybdate, sulfotungstate, sulfotellurate cobaltiques..... *ibid.*
XVIII. SELS DE NICKEL..... 250
A. SELS HALOÏDES DE NICKEL..... *ibid.*
Chlorure niccolique..... *ibid.*
Chlorure niccolico-ammonique, iodure, fluorure niccoliques, fluorures niccolico-potassique, niccolico-ammonique, niccolico-aluminique, silicico-niccolique, cyanure niccolique. 251
Cyanures niccolico-potassique, niccolico-sodique, niccolico-ammonique, niccolico-barytique, niccolico-calcique..... 252
Sulfocyanure niccolique..... 253
B. OXISELS DE NICKEL.....
Sulfate niccolique..... *ibid.*
Sulfates niccolico-potassique, niccolico-ammonique, nitrate niccolique..... 254
Nitrate niccolico-ammonique, phosphates niccolique, niccolico-ammonique, phosphite, carbonate niccoliques..... 255
Carbonate niccolico-ammonique, oxalates niccolique, niccolico-potassique, niccolico-sodique, niccolico-ammonique, borate, silicate, acétate niccoliques..... 256
Tartrates niccolique, niccolico-potassique, citrate, benzoate, succinate, formiate, gallate, séléniate, sélénite, arséniate niccoliques..... 257
Arsénite, chromate, molybdate, antimoniate, tellurate niccoliques..... 258
C. SULFOSELS DE NICKEL..... *ibid.*
Sulfocarbonate niccolique..... *ibid.*
Sulfarséniate, sulfarsénite, sulfomolybdate, hypersulfomolybdate, sulfotungstate, sulfotellurate niccoliques..... 259
XIX. SELS DE ZINC..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES DE ZINC..... 260
Chlorure, iodure, fluorure zinciques, fluorure zincico-potassique..... *ibid.*
Fluorures aluminico-zincique, borico-zincique, silicico-zincique, cyanures zincique, zincico-potassique..... 261
B. OXISELS DE ZINC.....
Sulfates zinciques..... *ibid.*
Sulfates zincico-potassique, zincico-ammonique, zincico-niccolique..... 263
Hyposulfate, sulfite, hyposulfite, nitrate, phosphate zinciques..... 264
Phosphite, hypophosphite, chlorate, iodate, carbonate zinciques..... 265
Oxalate, borate, silicate zinciques..... 266
Aluminate, acétate, tartrate zinciques, tartrate zincico-potassique, citrate, malates zinciques..... 267

Benzoate, succinate, formiate, fulminate, séléniate, sélénite zinciques . . . . . Page 268
Arséniate, molybdate zinciques, molybdates zincico-potassique, zincico-ammonique, tungstate, antimoniate zinciques. 269
C. Sulfosels de zinc 270
Sulfocarbonate, sulfocyanhydrate, sulfarséniate, sulfarsénite, sulfomolybdate, hypersulfomolybdate, sulfotungstate, sulfotellurate zinciques . . . . . *ibid.*
XX. SELS DE CADMIUM 271
A. Sels haloïdes de cadmium . . . . . .
Chlorure, iodure, fluorure cadmiques . . . . . *ibid.*
Fluorure silicico-cadmique 272
B. Oxisels de cadmium . . . . . .
Sulfate, hyposulfate, nitrate, phosphate, phosphite cadmiques. *ibid.*
Hypophosphite, carbonate, oxalate, borate, acétate, tartrate, citrate cadmiques 273
C. Sulfosels de cadmium . . . . . *ibid.*
Sulfocarbonate, sulfarséniate, sulfarsénite cadmiques . . . . . *ibid.*
Sulfomolybdate, sulfotungstate, sulfotellurate cadmiques 274
XXI. SELS DE PLOMB . . . . . *ibid.*
A. Sels haloïdes de plomb . . . . . .
Chlorures plombiques . . . . . *ibid.*
Chlorure et phosphate plombiques, chlorure et phosphite plombiques, chlorure et carbonate plombiques, bromure plombique 276
Iodure, fluorures, chlorofluorure plombiques 277
Fluorures borico-plombique, silicico-plombique, titanico-plombique, cyanure plombique 278
Sulfocyanure plombique 279
B. Oxisels de plomb . . . . . .
Sulfate plombique . . . . . *ibid.*
Hyposulfates plombiques 280
Sulfite, hyposulfite, nitrates plombiques 281
Nitrites plombiques 284
Phosphates plombiques 287
Nitrate et phosphate plombiques, phosphite plombique 288
Hypophosphite, chlorate, chlorite, bromate plombiques 289
Iodate, carbonate plombiques 290
Sulfate et carbonate plombiques, oxalates plombique, plombico-potassique, borate, silicate plombiques 292
Acétates plombiques 293
Tartrate plombique 295
Pyrotartrate plombique, tartrate plombico-potassique, citrate, malates plombiques, malates plombico ammonique, plombico-zincique, pyromalate, mucate plombiques 296
Pyromucate, benzoate, gallate, formiate, succinate plombiques 297
Cyanite, séléniate, sélénite, arséniate plombiques 298
Arsénites, chromates plombiques 299
Molybdate, tungstate, antimoniate plombiques 301
Tellurate plombique 302
C. Sulfosels de plomb . . . . . *ibid.*

Sulfocarbonate, sulfocyanhydrate, sulfarséniate, sulfarsénite plombiques . . . . . PAGE 302
Sulfomolybdate, hypersulfomolybdate, sulfotungstate, sulfotellurate, Hyposulfantimonites plombiques 303
XXII. SELS D'ÉTAIN . . . . . .
Sels stanneux, sels stanniques . . . . . *ibid.*
A. SELS HALOÏDES D'ÉTAIN 304
Chlorure stanneux . . . . . *ibid.*
Chlorure stannique 306
Sels doubles des chlorures d'étain, bromures stanneux, stannique 308
Iodures stanneux, stannique, fluorures stanneux, stannique, silicico-stannique, cyanures d'étain 309
Sulfocyanure d'étain 310
B. OXISELS D'ÉTAIN . . . . . .
a. Sels à base d'oxide stanneux . . . . . *ibid.*
Sulfate, sulfite, hyposulfite stanneux . . . . . *ibid.*
Nitrate, phosphite, carbonate, oxalate, borate, acétate stanneux 311
Tartrates stanneux, stannoso-potassique, malate, benzoate, gallate, formiate, succinate stanneux 312
Acides métalliques et sels stanneux 313
b. Sels à base d'oxide stannique . . . . . *ibid.*
Sulfate, nitrate, phosphate, phosphite, chlorate, iodate, borate, carbonate, acétate, sélénite stanniques . . . . . *ibid.*
Arséniate, arsénite, chromate, molybdate, tungstate stanniques 314
C. SULFOSELS D'ÉTAIN . . . . . *ibid.*
Sulfocarbonates stanneux, stannique, sulfarséniate stanneux. *ibid.*
Sulfarséniate stannique, sulfarsénites stanneux, stannique, sulfomolybdates stanneux, stannique, Hypersulfomolybdates stanneux, stannique, sulfotungstates stanneux, stanniqué, sulfotellurates stanneux, stanniques 315
XXIII. SELS DE BISMUTH 316
A. SELS HALOÏDES DE BISMUTH . . . . . .
Chlorures, bromure, bismuthiques . . . . . *ibid.*
Iodure, fluorure, cyanure, sulfocyanure bismuthiques 317
B. OXISELS DE BISMUTH . . . . . .
Sulfate, sulfite, nitrates bismuthiques . . . . . *ibid.*
Phosphate, phosphite, iodate, carbonate, oxalate, borate, acétate bismuthiques 319
Tartrate, benzoate, gallate, formiate, succinate, arséniate, chromate, molybdate bismuthiques 320
C. SULFOSELS DE BISMUTH . . . . . .
Sulfocarbonate, sulfarséniate, sulfarsénite bismuthiques . . . . *ibid.*
Sulfomolybdate, sulfotungstate, sulfotellurate bismuthiques. 321
XXIV. SELS D'URANE . . . . . *ibid.*
A. SELS HALOÏDES D'URANE . . . . . .
Chlorure uraneux . . . . . *ibid.*
Chlorures uranique, uranico-potassique, fluorures uraneux, uranique, cyanure et sulfocyanure d'urane 322
B. OXISELS D'URANE . . . . . *ibid.*

Sulfates uraneux, uranoso-potassique, uranique..... PAGE 322
Sulfate uranico-potassique, nitrate uranique..... 323
Phosphates uranique, uranico-calcique, carbonates uranique, uranico-potassique, oxalate uranique..... 324
Borate, acétate, tartrate, citrate, benzoate, sélénite, arséniate, chromate, molybdate, tungstate uraniques..... 325
C. SULFOSELS D'URANE..... *ibid.*
Sulfocarbonate uranique..... *ibid.*
Sulfarséniate, sulfarsénite, sulfomolybdate, hypersulfomolybdate uraniques..... 326
XXV. SELS DE CUIVRE.....
Sels cuivreux, sels cuivriques..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES DE CUIVRE..... 327
Chlorure cuivreux..... *ibid.*
Chlorures cuivriques..... 328
Chlorures cuivrico-potassique, cuivrico-ammonique, iodures cuivreux, cuivrique..... 329
Fluorures cuivreux, cuivrique..... 330
Fluorures cuivrico-potassique, cuivrico-aluminique, borico-cuivrique, silicico-cuivreux, silicico-cuivrique..... 331
Fluorure titanico-cuivrique, cyanures cuivreux, cuivroso-potassique..... 332
Cyanures cuivrique, ferroso-cuivrique..... 333
Sulfocyanures cuivreux, cuivrique..... 334
B. OXISELS DE CUIVRE.....
a. Sels à base d'oxide cuivreux..... *ibid.*
Sulfate, sulfite cuivreux..... *ibid.*
Sulfite cuivroso-potassique, hyposulfite, carbonate, acétate cuivreux..... 335
Sélénite cuivreux..... 336
b. Sels à base d'oxide cuivrique.....
Sulfates cuivriques..... *ibid.*
Sulfates cuivrico-potassique, cuivrico-ammonique..... 338
Sulfate cuivrico-cobaltique, hyposulfates cuivrique, cuivrico-ammonique, sulfite, hyposulfite, nitrates cuivriques..... 339
Nitrate cuivrico-ammonique, nitrite cuivrique..... 340
Phosphates cuivriques, uranico-cuivrique, phosphite, hypophosphite, chlorate cuivriques..... 341
Iodate, carbonates cuivriques..... 342
Carbonate cuivrico-potassique, oxalates cuivrique, cuivrico-potassique..... 343
Oxalates cuivrico-sodique, cuivrico-ammoniques..... 344
Borate, silicate, acétates cuivriques (vert-de-gris)..... 345
Tartrates cuivrique, cuivrico-potassique, pyrotartrate, citrate, malate, mucate, pyromucate, benzoate, gallate, formiate cuivriques..... 351
Succinate, fulminate cuivriques, fulminate sodico-cuivrique, séléniate, sélénites, arséniates cuivriques..... 352
Arsénite cuivrique..... 353
Chromates cuivrique, plombico-cuivrique, molybdate, tungstate, antimoniate, antimonite, tellurate cuivriques..... 355
C. SULFOSELS DE CUIVRE..... 356

Sulfocarbonate, sulfocyanhydrate, sulfarséniate, sulfarsénite cuivriques . . . . . PAGE 356
Sulfomolybdate, hypersulfomolybdate, sulfotungstate, sulfotellurate cuivriques, hyposulfantimonite cuivreux, hyposulfantimonite tricuivreux et hyposulfantimonite triplombique. 357
XXVI. SELS DE MERCURE . . . . . *ibid.*
Sels mercureux, sels mercuriques 358
A. SELS HALOÏDES DE MERCURE . . . . . .
Chlorure mercureux 358
Chlorures mercuriques 362
Chlorures mercuriques doubles 364
Chlorure et sulfure mercuriques 367
Bromures mercureux, mercurique 368
Bromure mercurique et potassique, iodures mercureux et sus-mercureux 369
Iodure mercurique, iodure et sulfure mercuriques 370
Iodures mercuriques doubles, iodure mercurique et chlorures, fluorures mercureux 371
Fluorures mercurique, ammonico-mercurique, silicico-mercureux 372
Fluorure silicico-mercurique, cyanures mercuriques 373
Cyanure potassico-mercurique, cyanure mercurique et iodure potassique, cyanure mercuriqué et chromate potassique, cyanure mercurique et formiate potassique 376
Sulfocyanure mercureux 377
Sulfocyanure mercurique 378
B. OXISELS DE MERCURE . . . . . .
a. Sels à base d'oxide mercureux . . . . . *ibid.*
Sulfate mercureux . . . . . *ibid.*
Sulfite, nitrates mercureux 379
Nitrate ammonico-mercureux 380
Nitrites, phosphate mercureux, phosphites de mercure, chlorate, bromate, iodate, carbonate mercureux 381
Acétate, oxalate mercureux, oxalate mercuroso-potassique, borate, tartrate, pyrotartrate, citrate, malate, pyromalate, pyromucate mercureux 382
Benzoate, gallate, succinate, fulminate mercureux 383
Sélénite mercureux 384
Arséniate, arsénite, chromate, molybdate mercureux 385
b. Sels à base d'oxide mercurique . . . . . *ibid.*
Sulfate mercurique . . . . . *ibid.*
Sulfate ammonico-mercurique, sulfate et sulfure mercuriques. 386
Sulfite et hyposulfite mercuriques, nitrates mercuriques, ammonico-mercurique 387
Nitrate et sulfure mercuriques 388
Nitrate et iodure mercuriques, phosphate, chlorate, iodate, carbonate, oxalate, borate, acétate, mercuriques 389
Acétate et sulfure mercuriques, tartrate, citrate, malate, benzoate, gallate mercuriques 390
Formiate, succinate, sélénites, arséniate, arsénite, chromate mercuriques 391
Antimoniate, tellurate mercuriques 392

C. Sulfosels de mercure ..... Page 392
Sulfocarbonates mercureux, mercurique, sulfocyanhydrate mercurique, sulfarséniate mercureux, mercurique, sulfarsénite mercureux 393
Sulfarsénite mercurique, sulfomolybdates mercureux, mercurique, hypersulfomolybdates mercureux, mercurique, sulfotungstates mercureux, mercurique 394
Sulfotellurates mercureux et mercurique 395
XXVII. SELS D'ARGENT ..... *ibid.*
A. Sels haloïdes d'argent 396
Chlorures argentiques ..... *ibid.*
Chlorures doubles argentiques et potassique, sodique et ammonique, chlorure argentique et cyanure potassique 400
Bromure, iodure argentiques 401
Iodure argentique et cyanure potassique, fluorures argentique, silicico-argentique, cyanure argentique 402
Cyanures argentiques doubles, cyanure et nitrates argentiques 403
Sulfocyanure argentique 404
B. Oxisels d'argent ..... *ibid.*
Sulfates argentique, argentique ammoniacal ..... *ibid.*
Hyposulfates argentique, argentique ammoniacal, sulfite, hyposulfite argentiques 405
Hyposulfites argentiques doubles 406
Nitrate argentique 407
Nitrates argentique ammoniacal, mercurico-argentique, nitrate argentique et cyanure mercurique 411
Nitrate argentique et cyanure cuivrique, nitrite argentique. 412
Phosphate argentique 413
Chlorate, bromate, iodate, carbonate, oxalate argentiques, oxalate argentico-potassique, borate argentique 414
Acétate, tartrate argentiques, tartrate argentico-potassique, pyrotartrate, citrate, malate, pyromalate, mucate, pyromucate argentiques 415
Benzoate, gallate, formiate, succinate, cyanite, fulminates argentiques 416
Fulminates argentico-potassique, argentico-sodique, argentico-ammonique, argentico-barytique, argentico-strontique, argentico-calcique 420
Fulminate argentico-magnésique, séléniates argentiques, argentique ammoniacal, sélénite, arséniate argentiques 421
Arsénite, chromate argentiques, chromate argentique ammoniacal, molybdate, tungstate, antimoniate, tellurate, tantalate argentiques 422
C. Sulfosels d'argent 423
Sulfocarbonate, sulfocyanhydrate, sulfarséniate, sulfarsénites argentiques ..... *ibid.*
Sulfomolybdate, hypersulfomolybdate, sulfotungstate, sulfotellurate, hyposulfantimonite argentiques 424
XXVIII. SELS DE RHODIUM ..... *ibid.*
A. Sels haloïdes de rhodium 425
Chlorures rhodique, rhodoso rhodique ..... *ibid.*
Chlorures rhodico-potassique, rhodico-sodique 426

Chlorure rhodico-ammonique..... PAGE 427
B. OXISELS DE RHODIUM.....
Sulfate rhodique..... *ibid.*
Sulfates rhodico-potassiques..... 428
Nitrates rhodique, rhodico-sodique, acétates rhodique, rhodico-sodique..... 429
XXIX. SELS DE PALLADIUM.....
Sels palladeux, sels palladiques..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES DE PALLADIUM..... 430
Chlorures palladeux, palladoso-potassique..... *ibid.*
Chlorures palladoso-sodique, palladoso-ammonique, palladeux ammoniacal..... 431
Chlorures palladique, palladico-potassique..... 432
Chlorure palladico-ammonique, iodure, fluorure de palladium, cyanure palladeux..... 433
Cyanures palladeux ammoniacal, palladoso-potassique, cyanure et nitrate palladeux, cyanure palladique..... 434
Sulfocyanure palladeux..... 435
B. OXISELS DE PALLADIUM..... *ibid.*
Sulfate, nitrate palladeux, nitrate palladeux ammoniacal.... *ibid.*
XXX. SELS DE PLATINE..... 436
Sels platineux et platiniques..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES DE PLATINE.....
Chlorure platineux..... *ibid.*
Chlorures platinoso-potassique, platinoso-sodique, platinoso-ammonique, platineux ammoniacal..... 438
Chlorures platinoso-mercureux, platinique, platinico-potassique..... 439
Chlorures platinico-sodiques..... 440
Chlorures platinico-ammonique, platinique ammoniacal.... 441
Chlorures platiniques doubles autres que les précédens, chlorure platinico-argentique..... 442
Bromure, iodure platiniques..... 443
Fluorures platinico-potassique, sodique et ammonique, silicico-platinique, cyanures platineux, platinique, platinico-potassique..... 444
Sulfocyanure platinique..... 445
B. OXISELS DE PLATINE.....
a. Sels à base d'oxide platineux..... *ibid.*
Sulfate, nitrate platineux,..... *ibid.*
Acétate platineux..... 446
b. Sels à base d'oxide platinique.....
Sulfates platinique, platinico-potassique..... *ibid.*
Sulfates platinico-sodique, platinico-ammonique, platinico-barytique, nitrates platinique, platinico-potassique..... 447
Carbonate, oxalate platiniques, sels platiniques à acides végétaux..... 448
C. SULFOSELS DE PLATINE..... *ibid.*
Sulfocarbonate, sulfarséniate, sulfarsénite platiniques..... *ibid.*
Sulfomolybdate, hypersulfomolybdate, sulfotungstate, sulfotellurate platiniques..... 449
XXXI. SELS D'IRIDIUM..... *ibid.*

Sels irideux, susirideux, iridiques, susiridiques..... PAGE 449
A. SELS HALOÏDES D'IRIDIUM..... 450
Chlorures irideux, iridoso-potassique..... *ibid.*
Chlorures iridoso-sodique, iridoso-ammonique..... 451
Chlorures irideux ammoniacal, susirideux..... 452
Chlorure iridique..... 454
Chlorure iridico-potassique..... 455
Chlorures iridico-sodique, iridico-ammonique, susiridique, susiridico-potassique..... 456
B. OXISELS D'IRIDIUM..... 458
Sulfate, nitrate irideux, sulfate iridique..... *ibid.*
XXXII. SELS D'OSMIUM..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES D'OSMIUM..... 459
Chlorures d'osmium, chlorure osmieux..... *ibid.*
Chlorure susosmieux..... 460
Chlorure osmique..... 461
Chlorure osmico-potassique..... 462
Chlorure susosmique..... 463
B. OXISELS D'OSMIUM..... 464
Sels osmieux : sulfate, nitrate, phosphate..... *ibid.*
Sels susosmieux : sulfate, nitrate..... *ibid.*
Sels osmiques : sulfate..... *ibid.*
XXXIII. SELS D'OR..... 465
A. SELS HALOÏDES D'OR.....
Chlorure aureux..... *ibid.*
Chlorures auriques..... 466
Sels doubles du chlorure aurique, chlorure aurico-potassique. 468
Chlorures aurico-sodique, aurico-lithique, aurico-ammonique. 469
Sels doubles que forme le chlorure aurique avec les chlorures de barium, de strontium, de calcium, de magnésium, de manganèse, de zinc, de cadmium, de cobalt et de nickel. *ibid.*
Bromure aurique, iodure aureux..... 470
Iodure, fluorure auriques, cyanures aurique, aurico-potassique, sulfocyanure aurique..... 471
B. SULFOSELS D'OR..... *ibid.*
Sulfocarbonate, sulfarséniate, sulfarsénite, sulfomolybdate, hypersulfomolybdate auriques..... 472
Sulfotungstate, sulfotellurate auriques..... 473
XXXIV. SELS DE TITANE..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES DE TITANE..... *ibid.*
Chlorure titanique..... *ibid.*
Chlorure titanique ammoniacal, fluorure titanique..... 474
Cyanure ferroso-titanique..... 475
B. OXISELS DE TITANE.....
Sulfate titanique..... *ibid.*
Action des acides phosphorique, arsenique, acétique, succinique, oxalique, tartrique sur la dissolution du surtitanate potassique dans l'acide hydrochlorique..... 476
XXXV. SELS DE TELLURE..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES DE TELLURE.....
Chlorure, iodure telluriques..... *ibid.*
B. OXISELS DE TELLURE..... 477

Nitrate, phosphate, arséniate, molybdate, tungstate, chromate telluriques. . . . . PAGE 477
XXXVI. SELS D'ANTIMOINE. . . . . *ibid.*
A. SELS HALOÏDES D'ANTIMOINE. . . . . .
Chlorure antimonique. . . . . *ibid.*
Chloride antimonieux. 478
Chloride, bromure antimoniques. 479
Iodure, fluorure antimoniques, fluorides antimonieux et antimonique, fluorure silicico-antimonique, cyanure antimonique. 480
B. OXISELS D'ANTIMOINE. . . . . .
Sulfate antimonique. . . . . *ibid.*
Sulfite, nitrate, phosphate antimoniques. 481
Phosphite, oxalate antimoniques, oxalate antimonique et potassique, acétate, tartrate antimoniques. 482
Tartrate antimonico-potassique ou émétique. 483
Benzoate, succinate, formiate, arséniate, arsénite, molybdate, chromate antimoniques. 486
C. SULFOSELS D'ANTIMOINE. . . . . *ibid.*
XXXVII. SELS DE MOLYBDÈNE. . . . . *ibid.*
Sels molybdeux. . . . . *ibid.*
Sels molybdiques, sels hypermolybdiques. 487
A. SELS HALOÏDES DE MOLYBDÈNE. 488
Chlorures molybdeux, molybdoso-potassique. . . . . *ibid.*
Chlorures molybdoso-ammonique, molybdiques. 489
Chlorure molybdico-ammonique, chloride molybdique, iodure molybdeux. 490
Iodure molybdique, fluorures molybdeux, molybdoso-potassique, molybdoso-sodique, molybdoso-ammonique, molybdique. 491
Fluorures molybdico-potassique, molybdico-sodique, molybdico-ammonique, fluoride molybdique, fluorure silicico-molybdeux. 492
Fluorure silicico-molybdique, fluoride silicico-molybdique, cyanure de molybdène, cyanure ferroso-molybdeux. . . . 493
Cyanure ferroso-molybdique, cyanide molybdique et cyanure ferreux. 494
B. OXISELS DE MOLYBDÈNE. . . . . .
a. Sels à base d'oxide molybdeux. . . . . .
Sulfate molybdeux. . . . . *ibid.*
Nitrate, phosphate, carbonate, oxalate, borate, acétate, tartrate, succinate molybdeux. 495
Oxalate molybdoso-potassique, tartrate molybdoso-potassique, arséniate, chromate molybdeux. 496
b. Sels à base d'oxide molybdique. . . . . .
Sulfate, nitrate molybdiques. . . . . *ibid.*
Phosphate, carbonate, oxalate molybdiques, oxalate molybdico-potassique, borate, acétate molybdiques. 497
Tartrates molybdique, molybdico-potassique, succinate, arséniate, chromates molybdiques. 498
Tungstate molybdique. 499
c. Sels hypermolybdiques (Sels à base d'acide molybdique). . . . . *ibid.*

Sulfate hypermolybdique..... PAGE 499
Nitrate, phosphate, oxalates hypermolybdiques..... 500
Borate, acétate, tartrate, succinate, arséniate hypermolybdiques..... 501
Chromate hypermolybdique..... 502
C. SULFOSELS DE MOLYBDÈNE..... *ibid.*
XXXVIII. SELS DE CHROME.....
Sels chromiques, sels suschromiques..... *ibid.*
A. SELS HALOIDES DE CHROME.....
Chlorures chromique, suschromique, chloride chromique... 503
Fluorures chromique, suschromique, fluoride chromique.... 504
Cyanure, sulfocyanure chromiques..... 506
B. OXISELS DE CHROME..... 507
Sulfates chromique, chromico-potassique..... *ibid.*
Sulfite, nitrate, phosphate, phosphite, carbonate, oxalate chromiques..... 508
Tartrate, acétate chromiques..... 509
C. SULFOSELS DE CHROME..... *ibid.*
Sulfocarbonate, sulfarséniate, sulfarsénite, sulfomolybdate chromiques..... *ibid.*
Hypersulfomolybdate, sulfotungstate chromiques..... 510
OBSERVATIONS GÉNÉRALES SUR LES PHÉNOMÈNES DE L'AFFINITÉ CHIMIQUE..... 511
Sur les différens degrés d'énergie de l'affinité..... 512
Sur les circonstances qui peuvent modifier les règles sur l'affinité. 516
DE LA THÉORIE DES PROPORTIONS CHIMIQUES ET DE L'INFLUENCE CHIMÉRIQUE DE L'ÉLECTRICITÉ DANS LA NATURE INORGANIQUE..... 523
I. Exposé historique du développement de la théorie des proportions chimiques..... *ibid.*
II. Coup-d'œil sur la théorie des proportions chimiques et de leur cause..... 534
A. Proportions dans lesquelles se combinent les atomes des corps simples..... 540
B. Proportions dans lesquelles se combinent les atomes composés..... 543
Combinaison des gaz; théorie des volumes..... 549
III. Exposition de la théorie électrochimique, telle qu'elle paraît résulter de l'expérience acquise jusqu'à présent..... 554
Observations sur la théorie de la combustion admise jusqu'à présent..... 555
Modifications à faire dans cette théorie..... 561
Système électrochimique des corps que l'on considère comme simples..... 569
Comment l'électricité se trouve-t-elle dans les corps?..... 575
Rapports des affinités chimiques avec les propriétés électriques des corps..... 580
Sur la nature de la dissolution et de la différence entre celle-ci et la combinaison chimique..... 583
IV. Sur la manière de déterminer le nombre relatif des atomes simples dans les combinaisons chimiques..... 590
Sur les deux séries d'oxidation..... 595

V. Sur la manière de déterminer les poids relatifs des atomes simples, et de les mettre en rapport les uns avec les autres.. PAGE 604
VI. Sur la manière de déterminer, par des formules, la composition des corps, tant sous le rapport de leurs élémens, que sous celui du nombre de leurs atomes..... 609
Signes chimiques des corps simples..... 611
VII. Sur le poids des atomes des corps simples..... 613
Exposition de la manière dont le poids de l'atome de chaque corps simple a été déterminé..... 614

ADDITIONS AUX VOLUMES PRÉCÉDENS.

VANADIUM..... 642
État naturel, extraction..... *ibid.*
Propriétés..... 645
Oxides de vanadium..... 646
Acide vanadique..... 648
Oxides intermédiaires de vanadium..... 650
Sulfures de vanadium..... 653
Phosphure de vanadium..... 655
Alliages de vanadium..... *ibid.*
SELS DE VANADIUM..... *ibid.*
A. SELS OU LE VANADIUM EST L'ÉLÉMENT ÉLECTRO-POSITIF.....
I. *Sels vanadiques*..... 656
Halosels vanadiques. Chlorure vanadique..... *ibid.*
Bromure vanadique..... 657
Iodure, fluorure vanadiques, fluorure silicico-vanadique, cyanure vanadique..... 658
Cyanures ferroso-vanadique, ferrico-vanadique..... 659
Oxisels vanadiques. Sulfate vanadique..... *ibid.*
Sulfate vanadico-potassique, nitrate vanadique..... 660
Phosphate, arséniate vanadiques..... 661
Borate, carbonate, silicate, molybdate, tungstate vanadiques. 662
Chromate, oxalate vanadique, oxalate vanadico-potassique, tartrates vanadique, vanadico-potassique..... 663
Citrate, acétate, formiate, succinate vanadiques..... 664
Benzoate vanadique..... 665
II. *Sels hypervanadiques* (à base d'acide vanadique)..... *ibid.*
Halosels hypervanadiques. Chloride vanadique..... *ibid.*
Iodide de vanadium..... 666
Fluorides vanadique, silicico-vanadique, cyanure ferroso-hypervanadique..... 667
Oxisels hypervanadiques. Sulfates hypervanadique, hypervanadico-potassique, nitrate, phosphates hypervanadiques.. 668
Phosphates hypervanadico-sodique, hypervanadico-silicique. 669
Arséniate hypervanadique, action des acides végétaux sur l'acide vanadique..... 670
B. SELS OU LE VANADIUM EST L'ÉLÉMENT ÉLECTRO-NÉGATIF.....
1. *Des vanadites*..... 671
Vanadite potassique..... *ibid.*
Vanadite ammonique..... 672
2. *Des vanadates*..... 673
Vanadates potassiques..... 674

Vanadates sodiques, lithiques..... PAGE 675
Vanadates ammoniques..... 676
Vanadates barytiques..... 678
Vanadates strontiques, calciques, magnésiques..... 679
Vanadates aluminique, glucique, yttrique, zirconique, thoriques, manganeux, ferreux..... 680
Vanadates ferriques, cobaltiques, niccoliques, zinciques, cadmiques, stanneux, stannique, plombiques..... 681
Vanadates uraniques, mercureux..... 682
Vanadates mercuriques, argentique..... 683
Des vanadates verts..... *ibid.*
Sulfosels de vanadium..... 684
Poids de l'atome du vanadium..... 685

FIN DE LA TABLE DU QUATRIÈME VOLUME.

ERRATUM.

Pag. 68, lig. 38, fluorure tantalico-potassique, *lisez* fluorure tantalico-calcique.

On trouve à la même Librairie :

HISTOIRE DES EMPEREURS,

PAR CRÉVIER.

9 vol. in-8 et atlas. Prix : 54 fr.

Le même ouvrage, pap. vél. superfin. 108 fr.

Cette édition fait suite aux Œuvres de Rollin revues par M. TRONNE.

HISTOIRE DU BAS-EMPIRE,

PAR LEBEAU.

Nouvelle édition, revue entièrement, corrigée et augmentée par M. ST-MARTIN, membre de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres.

20 volumes in-8.

Les 11 premiers vol. sont en vente.

Prix de chaque vol., broché et satiné : 6 fr.

Papier vélin, dont il a été tiré quelques exempl. : 12 fr.

L'atlas formera la dernière livraison.

HISTOIRE DE LA RÉGÉNÉRATION DE LA GRÈCE,

PAR F. C. H. L. POUQUEVILLE.

SECONDE ÉDITION.

4 forts volumes in-8°, avec cartes. PRIX : 35 fr.

VOYAGE DE LA GRÈCE,

PAR F. C. H. L. POUQUEVILLE.

Seconde édition.

6 gros vol. in-8°, pap. vél., contenant 36 vues, 60 cartes, plans, la carte générale de la Grèce collée sur toile. PRIX broché : 60 fr.

REVUE CHRONOLOGIQUE DE L'HISTOIRE DE FRANCE

DEPUIS LA PREMIÈRE CONVOCATION DES NOTABLES JUSQU'AU DÉPART DES TROUPES ÉTRANGÈRES.

1787—1818.

2e édition, avec corrections et additions.

Par M. L'ABBÉ DE MONTGAILLARD.

Seul ouvrage authentique et publié par lui de son vivant, grand in-8° d'environ mille pages, en petit caractère, pap. satiné.

PRIX : 13 fr.